

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

3040

NOTIFICATION CONCERNANT LA
TRANSMISSION DE DOCUMENTS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

09/297737
Date d'expédition (jour/mois/année)

25 mai 1999 (25.05.99)

Demande internationale no

PCT/FR97/02005

Date du dépôt international

07 novembre 1997 (07.11.97)

Déposant

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE etc

Le Bureau international transmet ci-joint le nombre de copies indiqué ci-après des documents suivants:

_____ copie de la traduction en langue anglaise du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)a))

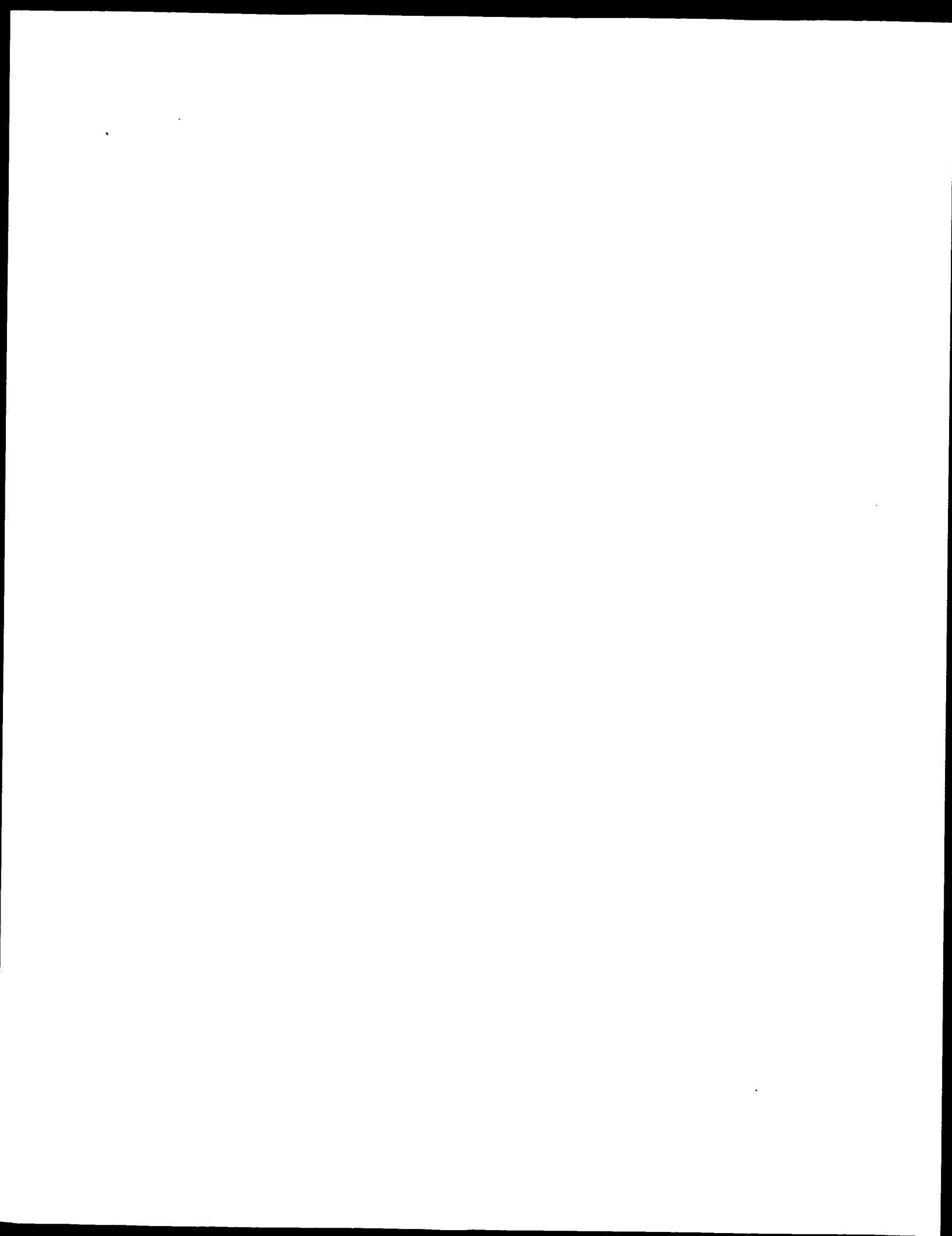
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Christelle Croci

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

| | |
|--|---|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 22 juin 1998 (22.06.98) | |
| Demande internationale no PCT/FR97/02005 | Référence du dossier du déposant ou du mandataire 4035/MT |
| Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 novembre 1997 (07.11.97) | Date de priorité (jour/mois/année) 07 novembre 1996 (07.11.96) |
| Déposant QUARTARARO, Juliette etc | |

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

03 juin 1998 (03.06.98)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

| | |
|--|---|
| Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35 | Fonctionnaire autorisé Beatriz Morariu no de téléphone: (41-22) 338.83.38 |
|--|---|



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 23/656 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/19791 (43) Date de publication internationale: 14 mai 1998 (14.05.98) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02005</p> <p>(22) Date de dépôt international: 7 novembre 1997 (07.11.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/13573 7 novembre 1996 (07.11.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois Préau, F-92500 Rueil Malmaison (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): QUARTARARO, Juliette [FR/FR]; 5, résidence Sainte Madeleine, F-13011 Marseille (FR). MIGNARD, Samuel [FR/FR]; 22, avenue Guy de Maupassant, F-78400 Chatou (FR). KASZTELAN, Slavik [FR/FR]; 27, rue Raymond Queneau, F-92500 Rueil Malmaison (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 4, avenue de Bois Préau, F-92506 Rueil Malmaison (FR).</p> | | <p>(81) Etats désignés: JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> |
| (54) Title: <u>CATALYST HAVING AT LEAST ONE ELEMENT OF GROUP VIIB AND ITS USE IN HYDRO-TREATING</u> | | |
| (54) Titre: CATALYSEUR COMPRENANT AU MOINS UN ELEMENT DU GROUPE VIIB ET SON UTILISATION EN HYDRO-TRAITEMENT | | |
| (57) Abstract | | |
| <p>The invention concerns a catalyst for transforming hydrocarbon feedstocks, in particular hydro-treating, comprising at least one metal of group VIIB and at least one hydro-dehydrogenizing metal (among the non-noble metals of group VIII and/or of group VIB, preferably molybdenum or tungsten) and at least one porous matrix, generally of the amorphous oxide or badly crystallised type. The catalyst also contains silicon, boron, or phosphorus. It can optionally contain at least one halogen.</p> | | |
| (57) Abrégé | | |
| <p>L'invention concerne un catalyseur pour la transformation de charges hydrocarbonées, en particulier l'hydrotraitement, comprenant au moins un métal du groupe VIIB et au moins un métal hydro-déshydrogénant (du groupe VIII non noble et/ou du groupe VIB, de préférence le molybdène ou le tungstène) et au moins une matrice poreuse, généralement de type oxyde amorphe ou mal cristallisée. Le catalyseur contient également du silicium, du bore, ou du phosphore. Il peut également éventuellement contenir au moins un halogène.</p> | | |



The present invention concerns a catalyst and a process for the transformation of hydrocarbon feeds and particularly the hydrotreatment. The catalyst contains at least one metal from group VIIB [group 7 in the new notation for the periodic table ("Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, 1995-
5 1996 i.e., rhenium, manganese and technetium, preferably rhenium and manganese, and more preferably rhenium, at least one hydro-dehydrogenating metal and at least one porous matrix, generally an amorphous oxide or a low crystallinity oxide. The hydro-dehydrogenating element is selected from non-noble group VIII metals and group VIB metals, preferably molybdenum and tungsten. The catalyst also
10 contains phosphorus, boron or silicon, and optionally at least one group VIIA (group 17) element, preferably fluorine.

The present invention also concerns the use of the catalyst for the transformation of hydrocarbon feeds such as petroleum cuts, cuts originating from charcoal etc... and more particularly for hydrotreatment comprising reactions of,
15 hydrodenitrogenation, hydrodesulphuration and optionally hydrodemetallisation and hydrodeoxygenation.

Hydrotreatment is becoming more and more important in refining as the demand for a reduction in the amount of sulphur, nitrogen and aromatics in petroleum cuts increases. This results primarily from importing crudes which are
20 becoming richer in heavy fractions, depleted in hydrogen and rich in heteroatoms, among them nitrogen and sulphur, and also from regulations imposed on commercial fuels in many countries regarding sulphur and aromatics contents.

Today's catalytic refining processes use catalysts which can promote the principal reactions for upgrading heavy cuts, in particular hydrogenation of
25 aromatic nuclei (HAR), hydrodesulphuration (HDS), hydrodenitrogenation (HDN) and other hydroeliminations. Hydrotreatment is used to treat feeds such as gasolines, gas oils, vacuum gas oils, atmospheric or vacuum residues, which may or may not

100-100000

be deasphalted. As an example, it is always recommended for the pre-treatment of feeds from catalytic cracking and hydrocracking. The influence of this prior hydrotreatment on the global yield and service life of the cracking and/or hydrocracking catalyst is greater when hydrotreatment catalysts are used which are more active for hydrodenitrogenation, hydrodesulphuration and hydrogenation. At least one hydrorefining step is usually integrated into every known scheme for upgrading heavy petroleum cuts.

These catalysts, used for hydrotreatment associate a large surface area matrix (generally 100 to 800 m².g⁻¹) with a weak to strong superficial acidity and a hydrogenating function provided by at least one metal from group VIB of the periodic table such as chromium, molybdenum or tungsten and/or at least one group VIII metal such as iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium or platinum.

A catalyst containing molybdenum or tungsten, cobalt or nickel, associated with rhenium or iridium has been already used for hydrodesulphurisation of gasoils, as described in the patent EP-A-0,573,973.

The invention further concerns a preferred catalyst comprising at least one matrix, at least one metal from group VIIB of the periodic table and an element selected from the group formed by phosphorous, boron and silicon, and at least one metal or combination of metals providing a hydro-dehydrogenating function selected from the group formed by non noble group VIII metals, molybdenum and tungsten.

The non-noble metals from group VIII are iron, cobalt, nickel, preferably cobalt or nickel. Group VIB metals are advantageously molybdenum and tungsten an additional element selected from the group formed by P, B and Si (i.e., phosphorous or boron or silicon). Optionally at least one halogen from group VIIA, is present preferably fluorine.

The phosphorous, boron or silicon are preferably deposited on the support, for example by impregnation, and are thus not introduced in the form of a matrix.

The catalyst of the invention is generally supported, i.e., it comprises a matrix which acts as a support, which may be massive, i.e., it does not comprise a
5 matrix.

The catalyst, particularly for hydrotreatment, generally comprises, in weight % with respect to the total catalyst mass:

- 0.01% to 99.7%, preferably 0.01% to 95%, more preferably 0.01% to 85%, of at least one generally amorphous matrix;
- 10 • 0.01% to 50%, preferably 0.05% to 40%, more preferably 0.1% to 30% and generally 0.1% to 20%, of at least one group VIIB metal such as manganese, technetium or rhenium, preferably rhenium or manganese, more preferably rhenium;
- 0,01 % to 50 % of hydro-dehydrogenating metal (metals) of non-noble group
15 VIII and/or group VIB, and more precisely if one metal (metals) of non-noble group VIII is present, its content is 0.01% to 20%, preferably 0.05% to 15% and more preferably 0.1% to 12%,
- 0 or 0.01% to 80%, preferably 0 or 0.01% to 70%, more preferably 0 or 0.01% to 60%, of at least one zeolite, for example a Y zeolite (faujasite structure) in its
20 hydrogen form; generally, the amounts of zeolite, preferably Y zeolite, are 0.01-50% preferably 0.01-20%;
- and if one metal (metals) of group VI bis present, its content is 0.01% to 30%, preferably 0.01% to 25%, more preferably 0.01% to 20%,
- 0.01% to 20%, preferably 0.01% to 15%, of an element selected from the
25 group formed by elements Si, P and B, (Si or P or B), preferably phosphorous or boron;

- 0 to 15%, preferably 0 to 10%, of at least one halogen, i.e., an element selected from group VIIA, preferably fluorine.

Supported catalysts of the present invention can be prepared by any method which is known to the skilled person.

5 In general, the preferred method for preparing the catalyst of the present invention comprises at least the following steps:

- a) forming a solution comprising at least the following compounds: a solvent, at least one source of a group VIIB element, at least one source of a group VIII element, and/or at least one source of a group VIB element, at least one source
10 of an element selected from the group formed by the elements: P, B and Si, and optionally a source of an element selected from the halogens;
- b) wetting or impregnating the support (the matrix) with the solution and keeping the mixture at a temperature which is in the range between ambient temperature and 80°C for several hours;
- 15 c) drying the moist solid obtained from step b) at a temperature in the range 80°C to 150°C, generally in an oven; and
- d) calcining the dry solid obtained from step c) at a temperature of more than 150°C, generally in air.

The mixture formed in step a) above can be formed simultaneously or
20 successively in any order, in the same physical space or separately.

It is possible to carry out each of steps a) to d) above a number of times, separately or in combination with at least one other of steps a) to d) above, as is known to the skilled person. As an example, it is possible to carry out the succession of steps b), c) and d) at least twice.

25 Thus, for example in the preferred case when the group VIIB metal is rhenium and where the group VIII metal is nickel, the matrix, for example alumina, can be impregnated with ammonium perrhenate, dried at 120°C, then impregnated

with nickel nitrate, dried at 120°C, then calcined, preferably and for example in dry air in a traversed bed reactor at atmospheric pressure, for example at 500°C for 2 hours.

The catalyst can also be synthesised from solids comprising the group VIIB element and/or the group VIII element, these solids being respectively obtained from salts of the group VIIB element and salts of the group VIII element, these syntheses being carried out simultaneously or successively, in any order, in the same physical space or separately; then the solids can be mechanically mixed with the matrix, and finally, after optional forming, the mechanical mixture is calcined to obtain the catalyst of the invention.

A mixture of powders can also be formed, comprising the source of the group VIIB element, the source of the group VIII element, optionally water, the source of the element selected from P, B and Si, and optionally the source of the element from group VIIA, and impregnating the matrix.

The matrix can be formed first and calcined before impregnation. Forming can, for example, be effected by extrusion, pelletization, by the oil-drop method, by rotating plate granulation or by any other method which is known to the skilled person.

The pre-formed matrix is then optionally dried in air, usually at a temperature of at least 300°C, generally about 350°C to 1000°C.

The matrix is preferably impregnated using a "dry" impregnation method, as known to the skilled person. Impregnation can be in a single step using a solution containing all of the constituent elements of the final catalyst.

The group VIIB and/or group VIII element, also the group VIB element (Mo, W), also the element selected from the group formed by P, B and Si and the element selected from group VIIA can be introduced into the catalyst at various stages of the preparation and in a variety of manners. The elements can, for

example, be introduced only in part or completely when the porous matrix is mixed.

The group VIII element, the group VIIB element, also the element selected from the group formed by P, B and Si and the element selected from group VIIA elements can be introduced by one or more ion exchange operations carried out on the calcined matrix, using a solution containing at least one precursor salt of the metallic element. It can be introduced into the formed and calcined matrix in at least one impregnation operation using a solution of a precursor of at least one element, for example a group VIII metal, any precursor of a group VIII metal preferably being introduced at the same time or after any precursor of a group VIIB and group VIB metal.

When the metals are introduced in several impregnation steps using the corresponding precursor salts, an intermediate drying step for the catalyst is generally carried out at a temperature which is generally in the range 60°C to 250°C.

The supported catalyst of the invention can be formed by extrusion, pelletization, the oil drop method, rotating plate granulation or any other method which is known to the skilled person.

Sources of the group VIIB element which can be used are well known to the skilled person. As an example, the following can be used: oxides, hydroxides, polyoxometallates, alkoxides with formula $M(OR_1)_3$ where M is a metal and R_1 is an alkyl radical, oxalates, ammonium salts, and salts such as fluorides, chlorides, bromides, iodides, oxyfluorides, oxychlorides, oxybromides, oxyiodides, phosphates, carbonyl complexes, nitrates, oxynitrates, cyclopentadienyl complexes, thiometallates, or carboxylates. Ammonium salts, nitrates, and chlorides are preferably used.

Sources of the group VIB element which can be used are well known to the skilled person. As an example, possible sources of molybdenum and tungsten are oxides and hydroxides, molybdic acids and tungstic acids and their salts, in particular ammonium salts such as ammonium molybdate, ammonium
 5 heptamolybdate, ammonium tungstate, phosphomolybdic acid, phosphotungstic acid and their salts, silicomolybdic acid, silicotungstic acid and their salts, acetylacetonates, xanthates, fluorides, chlorides, bromides, iodides, oxyfluorides, oxychlorides, oxybromides, oxyiodides, carbonyl complexes, thiomolybdates, thiophosphates, acetates, xanthates, thioxanthates, dithiophosphates,
 10 dithiocarbamates, dithiophosphinates, and carboxylates. Oxides and ammonium salts such as ammonium molybdate, ammonium heptamolybdate and ammonium tungstate are preferably used.

Sources of the group VIII element which can be used are well known to the skilled person. As an example, the following can be used: nitrates, sulphates,
 15 phosphates, halides, for example chlorides, bromides and fluorides, carboxylates, for example acetates and carbonates.

The preferred source of phosphorous is orthophosphoric acid H_3PO_4 , but salts and esters such as alkaline phosphates, ammonium phosphates, are also suitable. The phosphorous can, for example, be introduced in the form of a mixture
 20 of phosphoric acid and a basic organic compound containing nitrogen such as ammonia, primary and secondary amines, cyclic amines, compounds from the pyridine family and the quinoline family and compounds from the pyrrole family.

A variety of sources of silicon can be used. Thus the following can be used: ethyl orthosilicate $\text{Si}(\text{OEt})_4$, siloxanes, or silicates of halides, such as
 25 ammonium fluosilicate $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ or sodium fluosilicate Na_2SiF_6 . Silicomolybdic acid and its salts or silicotungstic acid and its salts can also advantageously be

used. Silicon can be added, for example, by impregnating with ethyl silicate in solution in a water/alcohol mixture.

The boron source can be boric acid, preferably orthoboric acid H_3BO_3 , ammonium baborate or pentaborate, boron oxide, boric esters with formulae $B(OR)_3$ and $HB(OR)_2$ where R is a hydrocarbon residue normally containing 1 to 50 carbon atoms and which can contain heteroatoms in the chain or as a substituent on the chain. Examples of hydrocarbon residues are the methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, heptyl and octyl radicals. Groups R in the above formulae can be identical to or different from the others. Boron can be introduced, for example, using a solution of boric acid in a water/alcohol mixture.

Sources of the group VIIA element which can be used are well known to the skilled person. As an example, fluoride ions can be introduced in the form of hydrofluoric acid or its salts. These salts are formed with alkali metals, ammonium or an organic compound. In the latter case, the salt is advantageously formed in the reaction mixture by reaction between the organic compound and hydrofluoric acid. Hydrolysable compounds which liberate fluoride ions in the water can also be used, such as ammonium fluosilicate $(NH_4)_2SiF_6$, silicon tetrafluoride SiF_4 or sodium fluosilicate Na_2SiF_6 . Fluorine can be introduced, for example, by impregnation with an aqueous hydrofluoric acid or ammonium fluoride solution.

Chloride anions can be introduced in the form of hydrochloric acid or its salts. These salts are formed with alkali metals, ammonium or an organic compound. In the latter case, the salt is advantageously formed in the reaction mixture by reaction between the organic compound and hydrochloric acid.

The catalyst comprises a group VIIB element such as technetium, manganese and rhenium and a group VIII element such as iron, cobalt, nickel. Preferred group VIIB metals are rhenium and preferred group VIII metals are

cobalt, nickel. Combinations of the following metals are advantageously used: nickel-rhenium, cobalt-rhenium, iron-rhenium.

The catalyst can comprise a group VIB element such as chromium, molybdenum, or tungsten. Preferred group VIB metals are molybdenum or tungsten. Combinations of the following metals are advantageously used: nickel-rhenium-molybdenum, cobalt-rhenium-molybdenum, iron-rhenium-molybdenum, nickel-rhenium-tungsten, cobalt-rhenium-tungsten, iron-rhenium-tungsten, preferred combinations being: nickel-rhenium-molybdenum, cobalt-rhenium-molybdenum. Combinations of four metals can also be used, for example nickel-cobalt-rhenium-molybdenum.

Impregnation of the group VIIB metal or optional group VIB metal can be facilitated by adding phosphoric acid to the solution of group VIIB metal or optional group VIB metal, which also introduces phosphorous and thus promotes the catalytic activity. Other phosphorous compounds can be used, as will be known to the skilled person.

The catalyst also comprises at least one porous mineral matrix which is normally amorphous or of low crystallinity. This matrix is normally selected from the group formed by alumina, silica, silica-aluminas, magnesia, clay, titanium oxide or zirconium oxide, aluminates, for example magnesium, calcium, barium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc aluminates, mixed aluminates and, for example, those containing at least two of the metals cited above. Matrices containing alumina are preferably used, in all forms which are known to the skilled person, for example gamma alumina.

The catalysts of the present invention are generally used in the form of cylindrical or poly-lobed extrudates. They generally have a specific surface area, measured by adsorption of nitrogen using the BET method, in the range 50 to

600 m²/g, a pore volume, measured by mercury porosimetry, in the range 0.2 to 1.5 cm³/g, and a pore distribution which can be unimodal, bimodal or polymodal.

The catalysts of the present invention are used for converting hydrocarbons, in particular for the transformation of hydrocarbon feeds such as petroleum cuts, cuts from charcoal etc...

The invention also concerns a process for hydrotreating hydrocarbon feeds using the catalyst described above.

A preferred catalyst for hydrotreating contains at least one non noble group VIII metal, at least one group VIB metal, at least one group VIIB metal and an element selected from the group formed by phosphorous, boron and silicon.

The feeds used in the process are generally selected from the group formed by gasolines, gas oils, vacuum gas oils, residues which may or may not be deasphalted, paraffin oils, waxes and paraffins. They can contain at least one heteroatom such as sulphur, oxygen or nitrogen, and at least one metal.

Advantageously, the catalysts of the present invention can also be used during pre-treatment of feeds from catalytic cracking and in the first step of mild hydroconversion or hydrocracking. They are thus usually used in combination with an acid, zeolitic or non zeolitic catalyst for the second treatment step.

Hydrotreating conditions such as temperature, pressure, hydrogen recycle ratio and hourly space volume can vary a great deal depending on the nature of the feed, the quality of the desired products and the facilities available to the refiner. They are well known to the skilled person.

The temperature is generally over 200°C, usually in the range 250°C to 480°C. The pressure is generally more than 0.05 MPa, normally more than 1 MPa up to 30 MPa. The presence of hydrogen is generally necessary with a hydrogen recycle ratio generally of at least 50 and usually in the range 80 to 5000 litres of

hydrogen per litre of feed. The hourly space volume is generally in the range 0.1 to 20 volumes of feed per volume of catalyst per hour.

When hydrotreatment is used before hydrocracking, temperature is comprised between 350-430°C, pressure between 5-20 MPa, space velocity
5 between 0.1-5h⁻¹ and the volumic ratio H₂/hydrocarbons between 150-2000. These conditions are particularly interesting when hydrocracking is carried out with a zeolitic catalyst.

The catalysts according to the invention preferably (and in particular for the hydrotreatment) undergo sulphurisation treatment which at least partly transforms
10 the metallic species to the sulphide before carrying out hydrotreatment and thus generally before bringing them into contact with the feed to be treated. This activation treatment by sulphurisation can be carried out using any method known to the skilled person.

One conventional sulphurisation method consists of heating the mixture of
15 solids in a stream of a mixture of hydrogen and hydrogen sulphide or in a stream of a mixture of nitrogen and hydrogen sulphide at a temperature which is in the range 150°C to 800°C, preferably in the range 250°C to 600°C, generally in a traversed bed reaction zone.

The results which are of importance to the refiner are the HDS, HDN and
20 conversion activity. Fixed targets have to be achieved under conditions which are compatible with economic reality.

TABLE OF CATALYSTS SYNTHESISED IN THE EXAMPLES

| Reference | Catalyst |
|-----------|----------------------|
| C1 | Mo/alumina |
| C2 | Re/alumina |
| C3 | Ni/alumina |
| C4 | (Ni+Re)/alumina |
| C5 | (Ni+Re+Mo)/alumina |
| C6 | (Ni+Re+P)/alumina |
| C7 | (Ni+Re+Mo+P)/alumina |
| C8 | Mn/alumina |
| C9 | (Ni+Mn)/alumina |
| C10 | (Ni+Mn+Mo)/alumina |
| C11 | (Ni+Mn+Mo+P)/alumina |
| C12 | (Mo+Re+P)/alumina |

- 5 The following examples illustrate the present invention without in any way limiting its scope.

EXAMPLE 1

Preparation of alumina support used in the catalyst compositions

We produced a large quantity of alumina based matrix to enable us to
5 prepare the catalysts described below from the same formed matrix. To this end,
we used a matrix composed of ultrafine tabular boehmite or alumina gel sold under
the trade name SB3 by Condéa Chemie GmbH. This gel was mixed with an
aqueous solution containing 66% nitric acid (7% by weight acid per gram of dry
gel) then mixed for 15 minutes. After mixing, the paste obtained was passed
10 through a die with cylindrical 1.3 mm diameter orifices. The extrudates were dried
overnight at 120°C then calcined at 550°C for 2 hours in moist air containing 7.5%
by volume of water. Cylindrical extrudates with a diameter of 1.2 mm were
obtained which had a specific surface area of 243 m²/g, a pore volume of 0.61
cm³/g and a unimodal pore size distribution centred about 100 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m).
15 Analysis of the matrix by X ray diffraction showed that it was uniquely composed
of cubic gamma alumina of low crystallinity.

EXAMPLE 2

Supported Mo catalyst C1

20 We added molybdenum to the extruded support from Example 1 by dry
impregnation in an aqueous medium. The molybdenum salt was ammonium
heptamolybdate Mo₇O₂₄(NH₄)₆·4H₂O. After dry impregnation, the extrudates
were dried overnight at 120°C then calcined at 500°C for two hours in dry air.
The final molybdenum trioxide content was 3.2% by weight which corresponded to
25 0.022 mole of elemental molybdenum per 100 g of finished catalyst.

EXAMPLE 3

Supported Re catalyst C2

We added rhenium to the extruded support from Example 1 by dry impregnation of a solution of ammonium perrhenate NH_4ReO_4 in water. After dry
5 impregnation, the extrudates were dried overnight at 120°C then calcined at 500°C for two hours in dry air. Catalyst C2 was prepared with a final rhenium trioxide content of 12.8% by weight which corresponded to 0.06 mole of elemental rhenium per 100 g of finished catalyst.

EXAMPLE 4

Supported Ni catalyst C3

10 We produced a nickel type catalyst C3 deposited on alumina by impregnating the alumina support of Example 1 with a solution of nickel nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. After drying and calcining under the same conditions as in the preceding examples, the final nickel content was 2.6% by weight which
15 corresponded to 0.044 mole of elemental nickel per 100 g of finished catalyst.

EXAMPLE 5

Supported [Ni+Re] catalyst C4

A catalyst C4 was prepared containing nickel and rhenium with an atomic proportion $r = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Re})$ of 0.44. The two metals were introduced by dry
20 impregnation of the alumina support of Example 1 using ammonium perrhenate NH_4ReO_4 and nickel nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as precursors. The ammonium perrhenate was impregnated first then the sample was dried overnight at 120°C and calcined at 350°C for two hours. The nickel nitrate was then impregnated, it was dried overnight at 120°C and calcined at 500°C for two hours in dry air. The
25 amount of oxide in the catalyst obtained was 12.8% of Re trioxide and 2.6% of Ni oxide, i.e., 0.06 and 0.044 mole respectively of rhenium and nickel per 100 g of finished catalyst.

EXAMPLE 6

Supported [Ni+Re+Mo] catalyst C5

We took some of catalyst C4 described in Example 5 and added molybdenum by dry impregnation in an aqueous medium using ammonium
 5 heptamolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as the precursor. After dry impregnation, the extrudates were dried overnight at 120°C and calcined at 500°C for two hours in dry air. A catalyst C5 was obtained in which the final amounts of rhenium trioxide, nickel oxide and molybdenum trioxide were 12.8%, 2.6% and 3.2% respectively, corresponding to 0.06, 0.044 and 0.022 moles respectively of the elements
 10 rhenium, nickel and molybdenum per 100 g of finished catalyst.

EXAMPLE 7

Supported [Ni+Re+Mo+P] catalyst C6

We took some of catalyst C4 described in Example 5 and added phosphorus by dry impregnation in an aqueous medium using phosphoric acid M3
 15 PO_4 . After dry impregnation, the extrudates were dried overnight at 120°C and calcined at 500°C for 2 hours in dry air. A catalyst C6 was obtained in which the final amounts of rhenium trioxide, nickel oxide and diphosphorous pentaoxide were 10.54 %, 2.1 %, 4.95 % respectively.

EXAMPLE 8

Supported [Ni+Re+Mo+P] catalyst C7

We took some of catalyst C4 described in Example 5 and added molybdenum and phosphorous by dry impregnation in an aqueous medium using ammonium heptamolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 . After dry
 20 impregnation, the extrudates were dried overnight at 120°C and calcined at 500°C for two hours in dry air. A catalyst C7 was obtained in which the final amounts of rhenium trioxide, nickel oxide, molybdenum trioxide and diphosphorous pentoxide were 12.8%, 2.6%, 3.2% and 5.8% respectively, corresponding to 0.06, 0.044,

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1

2

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1

2

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

0.022 and 0.082 moles respectively of the elements rhenium, nickel, molybdenum and phosphorous per 100 g of finished catalyst.

EXAMPLE 9

Supported Mn catalyst C8

5 We added manganese to the extruded support from Example 1 by dry impregnation of a solution of manganese nitrate $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in water. After dry impregnation, the extrudates were dried overnight at 120°C then calcined at 500°C for two hours in dry air. Catalyst C8 was prepared with a final manganese dioxide content of 5.1% by weight which corresponded to 0.06 mole of elemental
10 manganese per 100 g of finished catalyst.

EXAMPLE 10

Supported [Ni+Mn] catalyst C9

A catalyst C9 was prepared containing nickel and manganese with an atomic proportion $r = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ of 0.44. The two metals were introduced by dry
15 impregnation of the alumina support of Example 1 using manganese nitrate $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and nickel nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as precursors. After each dry impregnation step, the extrudates were dried overnight at 120°C . The sample was then calcined at 500°C for two hours in dry air. Catalyst C9 was prepared with a final amount of manganese dioxide of 5.1% by weight and of nickel oxide, 2.6% by
20 weight. The final amount of elemental nickel and manganese deposited on the alumina of Example 1 was 0.06 moles of Mn and 0.044 moles of Ni per 100 g of finished catalyst.

EXAMPLE 11

Supported [Ni+Mn+Mo] catalyst C10

25 We took some of catalyst C10 described above and added molybdenum by dry impregnation in an aqueous medium using ammonium heptamolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as the precursor. After dry impregnation, the extrudates

were dried overnight at 120°C and calcined at 500°C for two hours in dry air. A catalyst C10 was obtained in which the final amounts of manganese dioxide, nickel oxide and molybdenum trioxide were 5.05%, 2.5% and 3.2% respectively, corresponding to 0.06, 0.044 and 0.022 moles respectively of the elements rhenium, nickel and molybdenum per 100 g of finished catalyst.

TABLE OF CATALYSTS SYNTHESISED IN THE EXAMPLES

| Reference | Catalyst |
|-----------|----------------------|
| C1 | Mo/alumina |
| C2 | Re/alumina |
| C3 | Ni/alumina |
| C4 | (Ni+Re)/alumina |
| C5 | (Ni+Re+Mo)/alumina |
| C6 | (Ni+Re+P)/alumina |
| C7 | (Ni+Re+Mo+P)/alumina |
| C8 | Mn/alumina |
| C9 | (Ni+Mn)/alumina |
| C10 | (Ni+Mn+Mo)/alumina |
| C11 | (Ni+Mn+Mo+P)/alumina |
| C12 | (Mo+Re+P)/alumina |

EXAMPLE 12

Supported [Ni+Mn+Mo+P] catalyst C11

We took some of catalyst C9 described in Example 10 and added molybdenum and phosphorous by dry impregnation in an aqueous medium using ammonium heptamolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 . After dry impregnation, the extrudates were dried overnight at 120°C and calcined at 500°C for two hours in dry air. A catalyst C11 was obtained in which the final amounts of manganese dioxide, nickel oxide, molybdenum trioxide and diphosphorous pentoxide were 4.3 %, 2.2 %, 3.4 %, 5.1 % respectively.

EXAMPLE 13**Supported [Mo+Re+P] catalyst C12**

We took some of catalyst C2 described in Example 3 and added molybdenum and phosphorous by dry impregnation in an aqueous medium using ammonium heptamolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 . After dry
 5 impregnation, the extrudates were dried overnight at 120°C and calcined at 500°C for two hours in dry air. A catalyst C12 was obtained in which the final amounts of rhenium trioxide, molybdenum trioxide and diphosphorous pentoxide were 10.4 %, 3.2 %, 4.9 %.

EXAMPLE 14**Gas oil hydrodesulphuration tests**

The supported catalysts described above were also compared in a hydrodesulphuration test for a gas oil, the principal characteristics being shown in the following table:

| | | | |
|----|--|---|---------------------|
| 15 | Density at 15°C | : | 0.856 |
| | Refractive index at 20°C | : | 1.4564 |
| | Viscosity at 50°C | : | 3.72 cSt |
| | Sulphur | : | 1.57% by weight |
| 20 | Simulated distillation | | |
| | IP | : | 153°C |
| | 5% | : | 222°C |
| | 50% | : | 315°C |
| | 95% | : | 415°C |
| 25 | EP | : | 448°C |

The gas oil HDS test was carried out under the following operational

| | | | |
|----|--------------------|---|---------------------------|
| | conditions: | | |
| | Total pressure | : | 3 MPa |
| 30 | Volume of catalyst | : | 40 cm^3 |
| | Temperature | : | 340°C |
| | Hydrogen flow rate | : | 20 l/h |
| | Feed flow rate | : | $80\text{ cm}^3/\text{h}$ |

Each catalyst was sulphurated before the test using a gas oil/DMDS mixture at 350°C. The catalytic performances of the catalysts tested are shown in Table 2 below. The activity was calculated by considering that the reaction order was 1.5. The relation connecting the activity and conversion (%HDS) was as follows:

$$\text{Activity} = \left[\frac{100}{(100 - \% \text{HDS})} \right]^{0.5} - 1$$

In Table 2 the activities are expressed as the relative activity assuming that that of catalyst C2 is equal to 1.

TABLE 2
Catalyst activity for gas oil hydrodesulphuration

| Catalyst | Activity relative to JQ2 | Composition |
|----------|--------------------------|----------------------|
| C2 | 1 | Re/alumina |
| C4 | 2.2 | (Ni+Re)/alumina |
| C5 | 2.6 | (Ni+Re+Mo)/alumina |
| C6 | 2.7 | (Ni+Re+P)/alumina |
| C7 | 3.4 | (Ni+Re+Mo+P)/alumina |
| C9 | 0.8 | (Ni+Mn)/alumina |
| C10 | 1.1 | (Ni+Mn+Mo)/alumina |
| C11 | 1.4 | (Ni+Mn+Mo+P)/alumina |
| C12 | 2.7 | (Mo+Re+P)/alumina |

The performance of the catalysts containing both nickel and rhenium and phosphorus for gas oil HDS was in each case better than the performance of the catalyst not containing phosphorus, as shown by the comparison between catalysts C5 and C7 or C4 and C6.

The simultaneous presence of non noble group VIII element, group VI and phosphorus has a positive effect (comparison between C4 and C7 or C9 and C11 or C7-C12).

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the President's annual message to Congress. The letter is written in a formal, dignified style, and it is one of the most important documents in the history of the United States.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress. The report is written in a formal, dignified style, and it is one of the most important documents in the history of the United States.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress. The report is written in a formal, dignified style, and it is one of the most important documents in the history of the United States.

4. The fourth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress. The report is written in a formal, dignified style, and it is one of the most important documents in the history of the United States.

5. The fifth part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress. The report is written in a formal, dignified style, and it is one of the most important documents in the history of the United States.

01210034

CLAIMS

1. Catalyst that consists of:

- at least one matrix,
- at least one metal of group VIIB,
- at least one non-noble metal of group VIII,
- at least one metal of group VIB that is selected from the group that is formed by molybdenum and tungsten,
- optionally at least one element of group VIIA,
- an additional element that improves the activity of the catalyst and that is selected from the group that is formed by phosphorus, boron or silicon.

2. Catalyst according to claim 1, such that the element of group VIIB is rhenium or manganese.

3. Catalyst according to one of claims 1 to 2, such that the element of group VIIB is rhenium.

4. Catalyst according to one of claims 1 to 3, such that the element of group VIII is cobalt or nickel.

5. Catalyst according to one of claims 1 to 4, such that the matrix is selected from the group that is formed by alumina, silica, silica-alumina, clay, magnesia, titanium oxide, zirconium oxide, boron oxide, and aluminates.

6. Catalyst according to claim 5, such that said matrix is alumina.

7. Catalyst according to one of claims 1 to 6 such that said element of group VIIA is fluorine.

Article 34

8. Catalyst according to one of claims 1 to 7 that comprises, by % by weight relative to the total catalyst mass:

- 0.01 to 50% of at least one element of group VIIB,
- 0.01 to 99.7% of at least one matrix,
- 0.01 to 50% of at least one hydro-dehydrogenating element,
- 0.01 to 20% of an element that is selected from among P, B or Si,
- 0 to 15% of at least one element of group VIIA.

9. Process for hydrotreatment of hydrocarbon feedstocks in the presence of a catalyst that comprises at least one matrix, at least one metal of group VIIB, and an element that is selected from the group that is formed by phosphorus, boron or silicon, and at least one hydro-dehydrogenating metal that is selected from the group that is formed, the non-noble metals of group VIII, molybdenum and tungsten.

10. Process according to claim 9, such that the feedstock that is used is selected from the group that is formed by gasolines, gas oils, vacuum gas oils, residues that may or may not be deasphalted, paraffinic oils, waxes and paraffins that contain at least one heteroatom such as sulfur, oxygen or nitrogen and optionally at least one metal.

11. Process according to one of claims 9 to 10 in which the catalyst has been sulfurized.

12. Process according to one of claims 9 to 11, in which the element of group VIIB is rhenium or manganese.

Chadwick
13. Process according to one of claims 9 to 12, in which the matrix is selected from the group that is formed by alumina, silica, silica-alumina, clay, magnesia, titanium oxide, zirconium oxide, boron oxide, and aluminates.

14. Process according to one of claims 9 to 13, in which the catalyst also contains at least one element of group VIIA.

15. Process according to claim 14, in which the element is fluorine.

16. Process according to one of claims 9 to 15, in which the catalyst comprises, relative to the total catalyst mass:

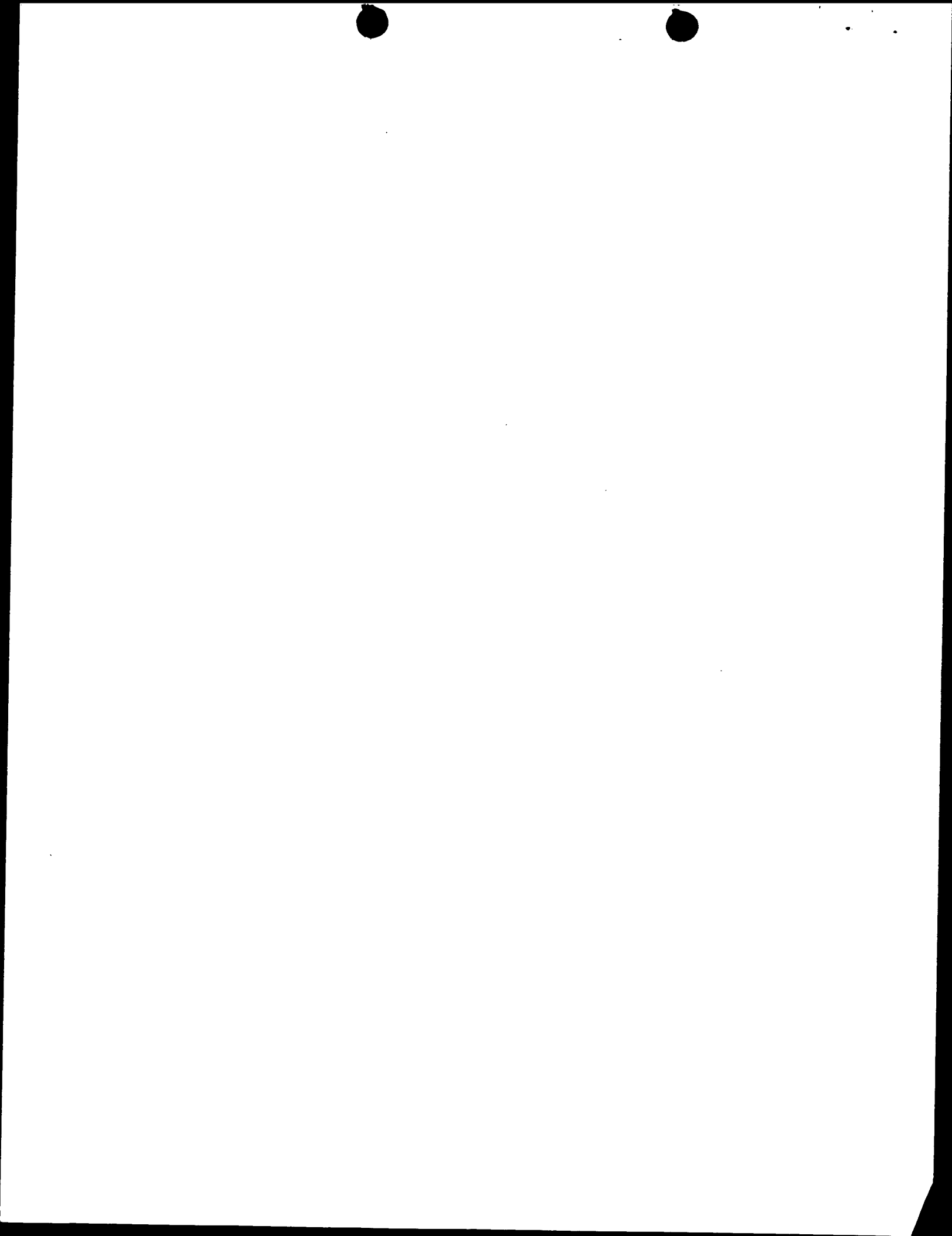
- 0.01 to 50% of at least one element of group VIIB,
- 0.01 to 99.7% of at least one matrix,
- 0.01 to 50% of at least one hydro-dehydrogenating element,
- 0.01 to 20% of an element that is selected from among P, B or Si,
- 0 to 15% of at least one element of group VIIA.

17. Process according to one of claims 9 to 16, in which the catalyst consists of:

- at least one matrix,
- at least one metal of group VIIB,
- at least one non-noble metal of group VIII,
- at least one metal of group VIB that is selected from the group that is formed by molybdenum and tungsten,
- optionally at least one element of group VIIA,
- an additional element that improves the activity of the catalyst and that is selected from the group that is

Article 34

formed by phosphorus, boron or silicon.



Replaced by
Article 34

CLAIMS

1. A catalyst comprising at least one matrix, at least one group VIIB metal and an element selected from the group formed by phosphorus, boron or silicon at least one hydro-dehydrogenating metal selected from the group formed by non-noble group VIII metals, molybdenum and tungsten.
2. A catalyst according to claim 1, in which the group VIIB element is rhenium or manganese.
3. A catalyst according to any one of claims 1 to 2 in which the group VIIB element is rhenium.
4. A catalyst according to any one of claims 1 to 3, in which the group VIII element is cobalt or nickel.
5. A catalyst according to any one of claims 1 to 4, in which the matrix is selected from the group formed by alumina, silica, silica-alumina, clay, magnesia, titanium oxide, zirconium oxide, boron oxide aluminates.
6. A catalyst according to claim 5, in which said matrix is alumina.
7. A catalyst according to any one of claims 1 to 6, comprising at least one group VIIA metal.
8. A catalyst according to claim 7, in which said group VIIA element is fluorine.
9. A catalyst according to any one of claims 1 to 8 comprising, in weight % with respect to the total catalyst mass:
 - 0.01% to 50% of at least one group VIIB element;
 - 0.01% to 99.7% of at least one matrix;
 - 0.01% to 50% of at least one hydro-dehydrogenating;
 - 0.01 to 20% of an element selected from P, B, and Si;
 - 0 to 15% of at least one group VIIA element.

10. Use of a catalyst according to any one of claims 1 to 9 for the transformation of hydrocarbon feeds.
11. Use of a catalyst according to claim 10 in hydrotreating.
12. Use according to any one of claims 10 to 11, in which the feed used is
5 selected from the group formed by gasolines, gas oils, vacuum gas oils, residues which may or may not be deasphalted, paraffin oils, waxes and paraffins and it may contain at least one heteroatom such as sulphur, oxygen or nitrogen and at least one metal.
13. Use according to claim 11 of the catalyst for hydrotreating
10 hydrocarbonated feeds prior to their treatment in hydrocracking.
14. Use according to any one of claims 11 to 13 wherein the catalyst has been sulphurised.





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 23/656 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/19791 (43) Date de publication internationale: 14 mai 1998 (14.05.98) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02005</p> <p>(22) Date de dépôt international: 7 novembre 1997 (07.11.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/13573 7 novembre 1996 (07.11.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois Préau, F-92500 Rueil Malmaison (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): <u>QUARTARARO</u>, Juliette [FR/FR]; 5, résidence Sainte Madeleine, F-13011 Marseille (FR). <u>MIGNARD</u>, Samuel [FR/FR]; 22, avenue Guy de Maupassant, F-78400 Chatou (FR). <u>KASZTELAN</u>, Slavik [FR/FR]; 27, rue Raymond Queneau, F-92500 Rueil Malmaison (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 4, avenue de Bois Préau, F-92506 Rueil Malmaison (FR).</p> | | <p>(81) Etats désignés: JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> |
| <p>(54) Title: CATALYST HAVING AT LEAST ONE ELEMENT OF GROUP VIIB AND ITS USE IN HYDRO-TREATING</p> <p>(54) Titre: CATALYSEUR COMPRENANT AU MOINS UN ELEMENT DU GROUPE VIIB ET SON UTILISATION EN HYDRO-TRAITEMENT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a catalyst for transforming hydrocarbon feedstocks, in particular hydro-treating, comprising at least one metal of group VIIB and at least one hydro-dehydrogenizing metal (among the non-noble metals of group VIII and/or of group VIB, preferably molybdenum or tungsten) and at least one porous matrix, generally of the amorphous oxide or badly crystallised type. The catalyst also contains silicon, boron, or phosphorus. It can optionally contain at least one halogen.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un catalyseur pour la transformation de charges hydrocarbonées, en particulier l'hydrotraitement, comprenant au moins un métal du groupe VIIB et au moins un métal hydro-déshydrogénant (du groupe VIII non noble et/ou du groupe VIB, de préférence le molybdène ou le tungstène) et au moins une matrice poreuse, généralement de type oxyde amorphe ou mal cristallisée. Le catalyseur contient également du silicium, du bore, ou du phosphore. Il peut également éventuellement contenir au moins un halogène.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

CATALYSEUR COMPRENANT AU MOINS UN ELEMENT DU GROUPE VIIB ET SON UTILISATION EN HYDROTRAITEMENT

La présente invention concerne un catalyseur et un procédé pour la transformation des charges hydrocarbonées et en particulier l'hydrotraitement. Le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIIB [groupe 7 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 76ème édition, 1995-1996), c'est-à-dire le rhénium, le manganèse et le technétium, de préférence le rhénium et le manganèse, de manière encore plus préférée le rhénium, et au moins un métal hydro-déshydrogénant et au moins une matrice poreuse, généralement de type oxyde amorphe ou mal cristallisée. L'élément hydro-déshydrogénant est choisi parmi les métaux des groupes VIII non nobles et VIB, de préférence le molybdène et le tungstène. Le catalyseur contient également du phosphore, du bore ou du silicium et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA (groupe 17), de préférence le fluor.

La présente invention concerne également l'utilisation du catalyseur pour la transformation de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon etc... et plus particulièrement l'hydrotraitement qui englobe principalement les réactions d'hydrodézazotation, et/ou d'hydrodésulfuration, et/ou d'hydrodémétallisation, et/ou d'hydrodéoxygénation, et/ou d'hydrogénation-hydrodéoaromatisation.

L'hydrotraitement prend une importance de plus en plus grande dans la pratique du raffinage avec la nécessité croissante de réduire la quantité de soufre, d'azote et d'aromatiques dans les coupes pétrolières. Ceci résulte principalement d'une part de l'importation de bruts de plus en plus riches en fractions lourdes, pauvres en hydrogène et riches en hétéroatomes, dont l'azote et le soufre, et d'autre part aux spécifications sur les teneurs en soufre et en aromatiques imposées dans les divers pays pour les carburants commerciaux.

Les procédés actuels d'hydrotraitement catalytique utilisent des catalyseurs capables de promouvoir les principales réactions utiles à la mise en valeur des coupes lourdes, en particulier l'hydrogénation des noyaux aromatiques (HAR), l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodézazotation (HDN) et autres hydroéliminations. L'hydrotraitement est employé pour traiter des charges

telles que les essences, les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus atmosphériques ou sous vide, désasphaltés ou non. Par exemple, il est tout indiqué pour le prétraitement des charges des procédés de craquage et d'hydrocraquage catalytiques. L'influence de cet hydrotraitement préalable sur le rendement global et la durée de vie du catalyseur de craquage et/ou d'hydrocraquage est d'autant plus important que l'on dispose de catalyseurs d'hydrotraitement plus actifs en hydrodézazotation, en hydrodésulfuration. Au moins une étape d'hydrotraitement est habituellement intégrée dans chacun des schémas connus de valorisation des coupes pétrolières lourdes.

Ces catalyseurs utilisés en hydrotraitement associent une matrice de grande surface ($100 \text{ à } 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ généralement) présentant une acidité superficielle faible à forte et une fonction hydrogénante apportée par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique tel que chrome, molybdène ou tungstène et/ou au moins un métal non noble du groupe VIII tel que fer, cobalt, nickel.

Un catalyseur contenant du molybdène ou du tungstène, du cobalt ou du nickel associés à du rhénium ou de l'iridium a déjà été employé pour l'hydrodésulfuration de gasoils, comme décrit dans le brevet EP-A-0.573.973. On a recherché à améliorer le catalyseur et le procédé d'hydrotraitement.

L'invention concerne donc un catalyseur comprenant au moins une matrice, au moins un métal du groupe VIIB de la Classification périodique des éléments, et un élément choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore ou le silicium, et au moins un métal ou une combinaison de métaux assurant une fonction hydro-déshydrogénante choisi dans le groupe formé par les métaux non nobles du groupe VIII, le molybdène et le tungstène.

Les métaux non nobles du groupe VIII sont le fer, le cobalt et le nickel, de préférence le cobalt et le nickel sont utilisés. Les métaux du groupe VIB utilisés sont avantageusement le molybdène et le tungstène. De préférence, au moins un métal du groupe VIII est associé au Mo ou W. Un élément additionnel choisi dans le groupe formé par P, B et Si, (c'est-à-dire du phosphore ou du bore ou du silicium). Eventuellement au moins un halogène (élément du groupe VIIA) est présent, de préférence le fluor.

Le phosphore, le bore ou le silicium sont de préférence déposés sur le

support, par exemple par imprégnation, et ne sont alors pas introduits sous forme de matrice.

5 Le catalyseur selon l'invention est généralement sous forme supportée, c'est-à-dire qu'il comprend une matrice exerçant en particulier le rôle de support, il pourrait être sous forme massique, c'est-à-dire qu'il ne comprend pas de matrice.

10 Le catalyseur, notamment pour l'hydrotraitement, renferme généralement en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

- 0,01 à 99,7 % et de préférence 0,01 à 95 % et de manière encore plus préférée 0,01 à 85 % d'une matrice généralement amorphe,
- 0,01 à 50%, de préférence 0,05 à 40% et de manière encore plus préférée 0,1 à 30% et généralement de 0,1 à 20 % d'au moins un métal du groupe
15 VIIIB, tel que le manganèse, le technétium ou le rhénium, de préférence le rhénium ou le manganèse, de manière encore plus préférée le rhénium,
- 0,01 à 50 % de métal (métaux) hydro-déshydrogénant du groupe VIII non noble et/ou du groupe VIB, et plus précisément si un métal (des métaux) du groupe VIII non noble est présent, sa teneur est de 0,01 à 20%, de
20 préférence 0,05 à 15% et de manière encore plus préférée 0,1 à 12%, et si un métal (des métaux) du groupe VIB est présent, sa teneur est de 0,01 à 30%, de préférence 0 ou 0,01 à 25% et de manière encore plus préférée 0,01 à 20%,
- 0,01 à 20%, de préférence 0,01 à 15% d'un élément choisi dans le groupe
25 formé par les éléments Si, P, et B, (Si ou P ou B) et de préférence du phosphore ou du bore.
- 0 à 15%, de préférence 0 à 10% d'au moins un halogène c'est-à-dire un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.

30 Les catalyseurs supportés de la présente invention peuvent être préparés par toute méthode bien connue de l'homme du métier.

De façon générale, le procédé préféré de préparation du catalyseur de la présente invention comprend au moins les étapes suivantes :

35

- a) on forme une solution qui renferme au moins les composés suivants : un solvant, au moins une source d'un élément du groupe VIIIB, au moins une source d'un élément du groupe VIII, et/ou au moins une source d'un

élément du groupe VIB, au moins une source d'un élément choisi dans le groupe formé par les éléments : P, B, et Si, éventuellement une source d'un élément choisi parmi les halogènes

- 5 b) on mouille ou on imprègne le support (la matrice) par ladite solution et on maintient ledit mélange à une température comprise entre la température ambiante et 80°C pendant plusieurs heures,
- 10 c) on sèche le solide humide obtenu à l'étape b) à une température comprise entre 80 et 150°C, généralement dans un four, et
- 15 d) on calcine le solide sec obtenu à l'étape c) à une température supérieure à 150°C, généralement sous air.
- 20 Le mélange réalisé à l'étape a) ci-dessus peut être réalisé de manière simultanée ou successive, l'ordre important peu, dans le même espace physique ou séparément.
- 25 Il est possible de procéder plusieurs fois à chacune des étapes a) à d) précédentes, séparément ou en association avec au moins une autre des étapes a) à d) précédentes ainsi qu'il est connu de l'homme du métier. Par exemple, il est possible de procéder au moins deux fois à la succession d'étapes b), c) et d).
- 30 Ainsi, par exemple dans le cas préféré où le métal du groupe VIIB est le rhénium et où le métal du groupe VIII est le nickel, il est possible d'imprégner la matrice, par exemple de l'alumine, par du perrhénate d'ammonium, de procéder à un séchage à 120°C, puis d'imprégner par du nitrate de nickel, de procéder à un séchage à 120°C, et de procéder à une calcination par exemple et de façon préférée par l'air sec dans un réacteur à lit traversé à pression atmosphérique, par exemple à 500°C pendant 2 heures.
- 35 Il est encore possible de procéder à la synthèse du catalyseur à partir de solides comprenant l'élément du groupe VIIB et/ou l'élément du groupe VIII, lesdits solides étant obtenus respectivement à partir des sels de l'élément du groupe VIIB et des sels de l'élément du groupe VIII, lesdites synthèses étant réalisées simultanément ou successivement, l'ordre important peu, dans le même espace physique ou séparément; puis de procéder au mélange

mécanique des dits solides avec la matrice, et enfin, après une mise en forme éventuelle, de procéder à la calcination dudit mélange mécanique de façon à obtenir le catalyseur selon l'invention.

- 5 Il est aussi possible de réaliser le mélange de poudres comprenant la source de l'élément du groupe VIIB, la source de l'élément du groupe VIII, éventuellement de l'eau, la source de l'élément choisi parmi, P, B et Si, et éventuellement la source de l'élément du groupe VIIA et d'imprégner la matrice.

10

La matrice peut être préalablement mise en forme et calcinée avant imprégnation. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la goutte d'huile (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du

15

métier.

La matrice préformée est alors éventuellement calcinée sous air, usuellement à une température d'au moins 300°C, couramment d'environ 350 à 1000°C.

20

L'imprégnation de la matrice est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation peut être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final.

25

L'élément du groupe VIIB et/ou l'élément du groupe VIII, de même que l'élément du groupe VIB (Mo, W), de même que l'élément choisi dans le groupe formé par P, B et Si et l'élément choisi dans le groupe VIIA peuvent être introduits dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières. Lesdits éléments peuvent par exemple être introduits en

30

partie seulement ou en totalité au moment du malaxage de la matrice poreuse.

35

L'élément du groupe VIII, l'élément du groupe VIIB de même que l'élément choisi dans le groupe formé par P, B, Si et l'élément choisi parmi les éléments du groupe VIIA, peuvent être introduits par exemple par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur la matrice calcinée, à l'aide d'une solution contenant au moins un sel précurseur de métal d'élément. Elle peut être introduite par au moins une opération d'imprégnation de la matrice mise en forme et calcinée, par une solution de précurseur d'au moins un élément par

exemple un métal du groupe VIII, tout précurseur de métal du groupe VIII étant de préférence introduit en même temps ou après tout précurseur de métal du groupe VIIB et VIB.

- 5 Dans le cas où les métaux sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de séchage intermédiaire du catalyseur est généralement effectuée à une température généralement comprise entre 60 et 250°C.
- 10 La mise en forme du catalyseur supporté selon l'invention peut être une extrusion, un pastillage, la méthode de la goutte d'huile (oil-drop), une granulation au plateau tournant ou toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.
- 15 Les sources d'élément du groupe VIIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, on peut utiliser les oxydes, les hydroxydes, les polyoxométallates, les alkoxydes de formule $M(OR_1)_3$ où M est le métal et R_1 est un radical alkyle, les oxalates, les sels d'ammonium, les sels comme les fluorures, les chlorures, les bromures, les iodures, les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures, les oxyiodures, les phosphates, les complexes carbonyles, les nitrates, les oxynitrates, les complexes cyclopentadiényles, les thiométallates, les carboxylates. On utilise de préférence les sels d'ammonium, les nitrates et les chlorures.
- 20
- 25 Les sources d'élément du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et leurs sels, les acétylacétonates, les xanthates, les fluorures, les chlorures, les bromures, les iodures, les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures, les oxyiodures, les complexes carbonyles, les thiomolybdates, les thiophosphates, les
- 30
- 35 acétates, les xanthates et thioxanthates, les dithiophosphates, les dithiocarbamates et dithiophosphinates, les carboxylates. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium

Les sources d'élément du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, on utilisera les nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures par exemple, chlorures, bromures et fluorures, les carboxylates par exemple acétates et carbonates.

5

La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates alcalins, les phosphates d'ammonium. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

10

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool.

15

20

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le biborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques de formules $B(OR)_3$ et $HB(OR)_2$ dans lesquels R est un reste hydrocarboné ayant habituellement de 1 à 50 atomes de carbone et pouvant comporter des hétéroatomes dans la chaîne ou comme substituant sur la chaîne. A titre d'exemple de restes hydrocarbonés on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, propyles, butyles, pentyles, heptyles, et octyles. Les groupes R dans les formules ci-avant peuvent être identiques ou différents des autres.

25

30

Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

Les sources d'élément du groupe VIIA qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Il

35

est également possible d'utiliser des composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau, comme le fluorosilicate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, le tétrafluorure de silicium SiF_4 ou de sodium Na_2SiF_6 . Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

Les anions chlorures peuvent être introduits sous la forme d'acide chlorhydrique, ou de ces sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide chlorhydrique.

Le catalyseur renferme un élément du groupe VIIB tel que le technétium, le manganèse et le rhénium et un élément du groupe VIII tel que le fer, le cobalt, le nickel. Parmi les métaux du groupe VIIB on préfère employer le rhénium et parmi les métaux du groupe VIII on préfère employer le cobalt, le nickel. D'une manière avantageuse on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-rhénium, cobalt-rhénium, fer-rhénium, ou nickel-cobalt-rhénium.

Le catalyseur peut renfermer un élément du groupe VIB tel que chrome, le molybdène, le tungstène. Parmi les métaux du groupe VIB on préfère employer le molybdène ou le tungstène. D'une manière avantageuse on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-rhénium-molybdène, cobalt-rhénium-molybdène, fer-rhénium-molybdène, nickel-rhénium-tungstène, cobalt-rhénium-tungstène, fer-rhénium-tungstène, les associations préférées étant : nickel-rhénium-molybdène, cobalt-rhénium-molybdène. Il est également possible d'utiliser des associations de quatre métaux par exemple nickel-cobalt-rhénium-molybdène.

L'imprégnation du métal du groupe VIIB ou éventuellement du métal du groupe VIB peut être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans la solution du métal du groupe VIIB ou éventuellement du métal du groupe VIB, ce qui permet d'introduire aussi le phosphore de façon à promouvoir l'activité catalytique. D'autres composés du phosphore peuvent être utilisés comme il est bien connu de l'homme du métier.

Le catalyseur renferme donc également au moins une matrice minérale poreuse habituellement amorphe ou mal cristallisée. Cette matrice est

habituellement choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silice-alumines, la magnésie, l'argile, l'oxyde de titane ou l'oxyde de zirconium, l'oxyde de bore, les aluminates, et par exemple les aluminates de magnésium, de calcium, de baryum, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre
5 et de zinc, les aluminates mixtes et par exemple ceux contenant au moins deux des métaux cités ci dessus. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'homme du métier, par exemple l'alumine gamma.

10 Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés. Ils présentent généralement une surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET comprise entre 50 et 600 m²/g, un volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure compris entre 0,2 et 1,5 cm³/g et une distribution en
15 taille de pores pouvant être monomodale, bimodale ou polymodale.

Les catalyseurs selon la présente invention sont utilisés pour la transformation des hydrocarbures, en particulier pour l'hydrotraitement de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du
20 charbon, etc...

L'invention concerne également un procédé d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées avec le catalyseur ci-dessus décrit.

25 Un catalyseur préféré pour l'hydrotraitement contient au moins un métal du groupe VIII non noble, au moins un métal du groupe VIB, au moins un métal du groupe VIIB et un élément choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore, ou le silicium.

30 Les charges employées dans le procédé sont généralement choisies dans le groupe formé par les essences, les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus désasphaltés ou non, les huiles paraffiniques, les cires et paraffines. Elles contiennent généralement au moins un hétéroatome tel que soufre, oxygène ou azote et éventuellement au moins un métal.

35 Les catalyseurs de la présente invention peuvent être aussi avantageusement utilisés lors du prétraitement des charges de craquage catalytiques et en première étape d'un hydrocraquage ou d'une hydroconversion douce. Ils sont

alors usuellement employés en association avec un catalyseur acide, zéolithique ou non zéolithique, pour la deuxième étape du traitement.

Les conditions de l'hydrotraitement telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. Elles sont bien connues de l'homme du métier.

La température est en général supérieure à 200°C et souvent comprise entre 250°C et 480°C. La pression est en général supérieure à 0,05 MPa et souvent supérieure à 1 MPa, allant de façon large jusqu'à 30 MPa. La présence d'hydrogène est en général nécessaire avec un taux de recyclage d'hydrogène généralement d'au moins 50 et souvent compris entre 80 et 5000 litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,1 et 20 volume de charge par volume de catalyseur et par heure.

Dans le cas d'un hydrotraitement avant hydrocraquage, avantageusement la température sera comprise entre 350-430°C, la pression entre 5-20 MPa, la vitesse spatiale entre 0,1-5h⁻¹ et le rapport volumique H₂/hydrocarbure entre 150 et 2000. Ces conditions sont particulièrement intéressantes lorsque l'hydrocraquage est effectué sur un catalyseur zéolithique.

Les catalyseurs selon l'invention sont de préférence (et en particulier pour l'hydrotraitement) soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfures avant d'effectuer l'hydrotraitement, et généralement donc avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration peut être effectué par toute méthode connue de l'homme du métier.

Une méthode de sulfuration classique consiste à chauffer le mélange de solides sous flux d'un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré ou sous flux d'un mélange d'azote et d'hydrogène sulfuré à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Les résultats qui importent au raffineur sont l'activité en HDS et en HDN. Les objectifs fixés doivent être réalisés dans des conditions compatibles avec la réalité économique.

- 5 Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1

Préparation du support alumine entrant dans la composition des catalyseurs

10

Nous avons fabriqué une matrice à base d'alumine en grande quantité de façon à pouvoir préparer les catalyseurs décrits ci-après à partir de la même matrice mise en forme. Pour ce faire, nous avons utilisé une matrice composée de boehmite tabulaire ultrafine ou gel d'alumine commercialisée sous le nom SB3 par la société Condéa Chemie GmbH. Ce gel a été mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,3 mm. Les extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air humide contenant 7,5% volume d'eau. On obtient ainsi des extrudés cylindriques de 1,2 mm de diamètre, ayant une surface spécifique de 243 m²/g, un volume poreux de 0,61 cm³/g et une distribution en taille de pore monomodale centrée sur 100 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m). L'analyse de la matrice par la diffraction des rayons X révèle que celle ci est composée uniquement d'alumine gamma cubique de faible cristallinité.

25

Exemple 2

Catalyseur Mo supporté C1

30

Nous avons ajouté du molybdène sur le support extrudé de l'exemple 1 par imprégnation à sec en milieu aqueux. Le sel de molybdène est l'heptamolybdate d'ammonium Mo₇O₂₄(NH₄)₆.4H₂O. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C puis calciné à 500°C pendant deux heures sous air sec. La teneur finale en trioxyde de molybdène est de 3,2% poids ce qui correspond à 0,022 mole de l'élément molybdène pour 100 g de catalyseur fini.

35

Exemple 3Catalyseur Re supporté C2

5 Nous avons ajouté du rhénium sur le support extrudé de l'exemple 1 par imprégnation à sec d'une solution de perrhénate d'ammonium NH_4ReO_4 dans l'eau. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et ensuite calciné à 500°C pendant 2 heures sous air sec. Le catalyseur JQ2 est préparé avec une teneur finale en trioxyde de rhénium de 12,8% poids ce qui correspond à 0,06 mole de l'élément rhénium pour 100 g de catalyseur fini.

10

Exemple 4Catalyseur Ni supporté C3

15 Nous avons fabriqué un catalyseur C3 de type nickel déposé sur alumine par imprégnation du support alumine de l'exemple 1 par une solution de le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après séchage et calcination dans les même conditions que les exemples précédents, la teneur finale en nickel est de 2,6% poids ce qui correspond à 0,044 mole de l'élément nickel pour 100 g de catalyseur fini.

20

Exemple 5Catalyseur [Ni+Re] supporté C4

25

Un catalyseur C4 contenant du nickel et du rhénium avec une proportion atomique $r = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Re})$ égale à 0,44 a été ensuite préparé. Les deux métaux sont introduits par imprégnation à sec du support alumine de l'exemple 1 en utilisant le perrhénate d'ammonium NH_4ReO_4 et le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs. Le perrhénate d'ammonium est imprégné en premier puis l'échantillon est séché une nuit à 120°C et calciné à 350°C pendant deux heures. On imprègne ensuite le nitrate de nickel, on sèche une nuit à 120°C et on calcine à 500°C pendant deux heures sous air sec. Les teneurs pondérales en oxyde du catalyseur obtenu sont 12,8% de trioxyde Re et 2,6% d'oxyde de Ni soit respectivement à 0,06 et 0,044 mole des éléments rhénium et nickel pour 100 g de catalyseur fini.

35

Exemple 6Catalyseur [Ni+Re+Mo] supporté C5

5 Nous avons pris une partie du catalyseur C4 dont la fabrication est décrite dans l'exemple 5 et nous y avons rajouté du molybdène par imprégnation à sec en milieu aqueux en utilisant l'heptamolybdate d'ammonium $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calciné à 500°C pendant deux heures sous air sec. On obtient le catalyseur C5 dont les teneurs pondérales

10 finales respectives en trioxyde de rhénium, oxyde de nickel et trioxyde de molybdène sont de 12,8%, 2,6% et 3,2% ce qui correspond respectivement à 0,06, 0,044 et 0,022 moles des éléments rhénium, nickel et molybdène pour 100 g de catalyseur fini.

15 Exemple 7Catalyseur [Ni+Re+P] supporté C6

Nous avons pris une partie du catalyseur C4 dont la fabrication est décrite dans l'exemple 5 et nous y avons ajouté du phosphore par imprégnation à sec

20 en milieu aqueux utilisant de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calcinés à 500°C pendant deux heures sous air sec. On obtient le catalyseur C6 dont les teneurs pondérales finales en oxydes de rhénium, de nickel et de

25 phosphore sont respectivement de 10,54 % poids de ReO_3 , 2,1 % de NiO et 4,95 % poids de P_2O_5 .

Exemple 8Catalyseur [Ni+Re+Mo+P] supporté C7

30 Nous avons pris une partie du catalyseur C4 dont la fabrication est décrite dans l'exemple 5 et nous y avons ajouté du molybdène et du phosphore par imprégnation à sec en milieux aqueux en utilisant l'heptamolybdate d'ammonium $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et H_3PO_4 . Après l'imprégnation à sec, les

35 extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calcinés à 500°C pendant deux heures sous air sec. On obtient le catalyseur C7 dont les teneurs pondérales finales respectives en trioxyde de rhénium, oxyde de nickel, trioxyde de molybdène et pentoxyde de diphosphore sont de 12,8 %, 2,6 %, 3,2 % et

5,8 % ce qui correspond respectivement à 0,06, 0,044, 0,022 et 0,082 moles en éléments rhénium, nickel molybdène et phosphore pour 100g de catalyseur fini.

5 Exemple 9

Catalyseur Mn supporté C8

Nous avons ajouté du manganèse sur le support extrudé de l'exemple 1 par imprégnation à sec d'une solution de nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calciné sous air sec pendant deux heures. Le catalyseur C8 est préparé avec une teneur finale en dioxyde de manganèse de 5,1% poids ce qui correspond à 0,06 mole de l'élément manganèse pour 100 g de catalyseur fini.

15

Exemple 10

Catalyseur [Ni+Mn] supporté C9

Un catalyseur C9 contenant du nickel et du manganèse avec une proportion atomique $r = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mn})$ égale à 0,44 a été préparé. Les deux métaux sont introduits par imprégnation à sec successive du support alumine de l'exemple 1 en utilisant du nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs. Après chaque imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C. L'échantillon subit une calcination finale à 500°C pendant 2 heures sous air sec. Le catalyseur C9 est préparé avec une teneur finale en dioxyde de manganèse de 5,1% poids et une teneur en oxyde de nickel de 2,6% poids. La teneur finale en élément nickel et en élément manganèse déposé sur l'alumine de l'exemple 1 est de 0,06 mole de de Mn et 0,044 mole de Ni pour 100 g de catalyseur fini.

30

Exemple 11

Catalyseur [Ni+Mn+Mo] supporté C10

Nous avons pris une partie du catalyseur C10 dont la fabrication vient d'être décrite et nous y avons rajouté du molybdène par imprégnation à sec en milieu aqueux en utilisant le $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calciné deux heures à 500°C sous air sec. On obtient le catalyseur C10 dont les teneurs

35

pondérales finales respectives en dioxyde de manganèse, oxyde de nickel et trioxyde de molybdène sont de 5,05%, 2,5% et 3,2% ce qui correspond respectivement à 0,06, 0,044 et 0,022 moles des éléments manganèse, nickel et molybdène pour 100 g de catalyseur fini.

5

Exemple 12

Catalyseur [Ni+Mn+Mo+P] supporté C11

Nous avons pris une partie du catalyseur C9 dont la fabrication est décrite dans l'exemple 10 et nous y avons ajouté du molybdène et du phosphore par imprégnation à sec en milieux aqueux en utilisant l'heptamolybdate d'ammonium $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et H_3PO_4 . Après l'imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calcinés à 500°C pendant deux heures sous air sec. On obtient le catalyseur C11 dont les teneurs pondérales sont de 4,3 % poids de MnO_2 , 2,2 % poids de NiO , 3,4 % poids de MO_3 et 5,1 % poids de P_2O_5 .

15

TABLEAU SYNTHETIQUE DES CATALYSEURS DES EXEMPLES

20

| Référence | Catalyseur |
|-----------|----------------------|
| C1 | Mo/alumine |
| C2 | Re/alumine |
| C3 | Ni/alumine |
| C4 | (Ni+Re)/alumine |
| C5 | (Ni+Re+Mo)/alumine |
| C6 | (Ni+Re+P)/alumine |
| C7 | (Ni+Re+Mo+P)/alumine |
| C8 | Mn/alumine |
| C9 | (Ni+Mn)/alumine |
| C10 | (Ni+Mn+Mo)/alumine |
| C11 | (Ni+Mn+Mo+P)/alumine |
| C12 | (Mo+Re+P)/alumine |

Exemple 14Tests d'hydrodésulfuration de gazole

- 5 Les catalyseurs supportés précédemment décrits ont également été comparés en test d'hydrodésulfuration de gazole dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

| | |
|-----------------------------|------------|
| Densité à 15°C | 0,856 |
| Indice de Réfraction à 20°C | 1,4564 |
| Viscosité à 50°C | 3,72 cSt |
| Soufre | 1,57%poids |
| Distillation Simulée | |
| PI | 153°C |
| 5% | 222°C |
| 50% | 315°C |
| 95% | 415°C |
| PF | 448°C |

- 10 Le test d'HDS de gazole est mené dans les conditions opératoires suivantes :

| | | |
|----------------------|---|-----------------------|
| Pression totale | : | 3 MPa |
| Volume de catalyseur | : | 40 cm ³ |
| Température | : | 340°C |
| Débit d'hydrogène | : | 20 l/h |
| Débit de charge | : | 80 cm ³ /h |

- 15 Chacun des catalyseurs est sulfuré avant le test par un mélange gazole/DMDs jusqu'à 350°C. Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le tableau 2 suivant. L'activité est calculée en

considérant que la réaction est d'ordre 1,5. La relation liant l'activité et la conversion (%HDS) est alors la suivante :

$$\text{Activité} = \left[\frac{100}{(100 - \%HDS)} \right]^{0,5} - 1$$

5

Dans le tableau 2 les activités sont exprimées en activité relative, en posant que celle du catalyseur C2 est égale à 1.

10

TABLEAU 2
Activité des catalyseurs en hydrodésulfuration de gazole

| Catalyseur | Activité relative à JQ2 | Composition |
|------------|-------------------------|----------------------|
| C2 | 1 | Re/alumine |
| C4 | 2,2 | (Ni+Re)/alumine |
| C5 | 2,6 | (Ni+Re+Mo)/alumine |
| C6 | 2,7 | (Ni+Re+P)/alumine |
| C7 | 3,4 | (Ni+Re+Mo+P)/alumine |
| C9 | 0,8 | (Ni+Mn)/alumine |
| C10 | 1,1 | (Ni+Mn+Mo)/alumine |
| C11 | 1,4 | (Ni+Mn+Mo+P)/alumine |
| C12 | 2,7 | (Mo+Re+P)/alumine |

15

La performance en HDS de gazole des catalyseurs contenant à la fois le nickel, le rhénium et le phosphore est dans chaque cas supérieure à la performance des catalyseurs ne contenant pas de phosphore, ainsi que le montre la comparaison entre les catalyseurs C5 et C7 ou C4 et C6.

La présence simultanée de GVIII non noble, de GVI et de phosphore est bénéfique (comparaison C4 et C7 ou bien C9 et C11 ou encore C7-C12).

REVENDICATIONS

- 1.- Catalyseur comprenant au moins une matrice, au moins un métal du groupe VIIB, et un élément choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore ou le silicium, et au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé les métaux non nobles du groupe VIII, le molybdène et le tungstène.
- 2.- Catalyseur selon la revendication 1 tel que l'élément du groupe VIIB est le rhénium ou le manganèse.
- 3.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2 tel que l'élément du groupe VIIB est le rhénium.
- 4.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 tel que l'élément du groupe VIII est le cobalt ou le nickel.
- 5.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 tel que la matrice est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, l'argile, la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de bore, les aluminates.
- 6.- Catalyseur selon la revendication 5 tel que ladite matrice est l'alumine.
- 7.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant au moins un élément du groupe VIIA.
- 8.- Catalyseur selon la revendication 11 tel que ledit élément du groupe VIIA est le fluor.
- 9.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant, en % poids par rapport à la masse totale de catalyseur :
- 0,01 à 50 % d'au moins un élément du groupe VIIB,
 - 0,01 à 99,7 % d'au moins une matrice,
 - 0,01 à 50 % d'au moins un élément hydro-déshydrogénant,
 - 0,01 à 20 % d'un élément choisi parmi P, B ou Si,
 - 0 à 15 % d'au moins un élément du groupe VIIA.

10.- Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 pour la transformation des charges hydrocarbonées.

5 11.- Utilisation du catalyseur selon la revendication 10 pour l'hydrotraitement.

10 12.- Utilisation selon l'une des revendications 10 à 11 telle que la charge employée est choisie dans le groupe formé par les essences les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus désasphaltés ou non, les huiles paraffiniques, les cires et paraffines contenant au moins un hétéroatome tel que soufre, oxygène ou azote et éventuellement au moins un métal.

13.- Utilisation selon la revendication 11 du catalyseur en hydrotraitement de charges hydrocarbonées préalablement à leur traitement par hydrocraquage.

15

14.- Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 dans laquelle le catalyseur a été sulfuré.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int :ional Application No

PCT/FR 97/02005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J23/656

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | GB 2 066 690 A (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED) 15 July 1981 see claims 1,2 --- | 1-6,9 |
| A | US 4 018 667 A (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 19 April 1977 see claims 1-4 see column 3, line 24 - line 51 see column 4, line 56 - column 5, line 41 --- | 1,5-10 |
| A | EP 0 036 703 A (MOBIL OIL CORP.) 30 September 1981 see claims 1,2,4,18 see page 1, line 27 - line 31 see page 4, line 24 - page 5, line 1 see page 6, line 1 - line 14 see page 6, line 30 - line 32 --- -/-- | 1-3,6,7, 9,10,15 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 1998

Date of mailing of the international search report

25/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/FR 97/02005

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>EP 0 573 973 A (SHOWA SHELL SEKIYU ;PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND (JP)) 15 December 1993 see claims 1-3,8-10 see page 4, line 17 - line 18 see page 4, line 25 - line 31 see example 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1-6,9-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int .ional Application No

PCT/FR 97/02005

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB 2066690 A | 15-07-81 | CS 211004 B | 29-01-82 |
| | | CS 215175 B | 30-07-82 |
| | | BG 37550 A | 16-07-85 |
| | | DD 157495 A | 17-11-82 |
| | | DE 3049414 A | 17-09-81 |
| | | FR 2472952 A | 10-07-81 |
| | | NL 8007105 A | 03-08-81 |
| | | SU 1142162 A | 28-02-85 |
| | | SU 1219640 A | 23-03-86 |
| US 4018667 A | 19-04-77 | US 3968025 A | 06-07-76 |
| EP 36703 A | 30-09-81 | AU 546291 B | 29-08-85 |
| | | AU 6679681 A | 20-08-81 |
| | | CA 1168215 A | 29-05-84 |
| | | EP 0118162 A | 12-09-84 |
| | | JP 56130235 A | 13-10-81 |
| EP 0573973 A | 15-12-93 | DE 69302753 D | 27-06-96 |
| | | DE 69302753 T | 07-11-96 |
| | | JP 7136517 A | 30-05-95 |
| | | US 5677259 A | 14-10-97 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D .nde Internationale No
PCT/FR 97/02005

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J23/656

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | GB 2 066 690 A (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED) 15 juillet 1981 voir revendications 1,2 | 1-6,9 |
| A | US 4 018 667 A (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 19 avril 1977 voir revendications 1-4 voir colonne 3, ligne 24 - ligne 51 voir colonne 4, ligne 56 - colonne 5, ligne 41 | 1,5-10 |
| A | EP 0 036 703 A (MOBIL OIL CORP.) 30 septembre 1981 voir revendications 1,2,4,18 voir page 1, ligne 27 - ligne 31 voir page 4, ligne 24 - page 5, ligne 1 voir page 6, ligne 1 - ligne 14 voir page 6, ligne 30 - ligne 32 | 1-3,6,7,9,10,15 |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, 0

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D .de Internationale No

PCT/FR 97/02005

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités. avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| A | <p>EP 0 573 973 A (SHOWA SHELL SEKIYU ;PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND (JP)) 15 décembre 1993 voir revendications 1-3,8-10 voir page 4, ligne 17 - ligne 18 voir page 4, ligne 25 - ligne 31 voir exemple 1</p> <p>-----</p> | 1-6,9-12 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De .de Internationale No

PCT/FR 97/02005

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| GB 2066690 A | 15-07-81 | CS 211004 B | 29-01-82 |
| | | CS 215175 B | 30-07-82 |
| | | BG 37550 A | 16-07-85 |
| | | DD 157495 A | 17-11-82 |
| | | DE 3049414 A | 17-09-81 |
| | | FR 2472952 A | 10-07-81 |
| | | NL 8007105 A | 03-08-81 |
| | | SU 1142162 A | 28-02-85 |
| | | SU 1219640 A | 23-03-86 |
| US 4018667 A | 19-04-77 | US 3968025 A | 06-07-76 |
| EP 36703 A | 30-09-81 | AU 546291 B | 29-08-85 |
| | | AU 6679681 A | 20-08-81 |
| | | CA 1168215 A | 29-05-84 |
| | | EP 0118162 A | 12-09-84 |
| | | JP 56130235 A | 13-10-81 |
| EP 0573973 A | 15-12-93 | DE 69302753 D | 27-06-96 |
| | | DE 69302753 T | 07-11-96 |
| | | JP 7136517 A | 30-05-95 |
| | | US 5677259 A | 14-10-97 |



| | |
|-------|-------------|
| REC'D | 09 DEC 1997 |
| WIPO | PCT |

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

PRIORITY DOCUMENT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

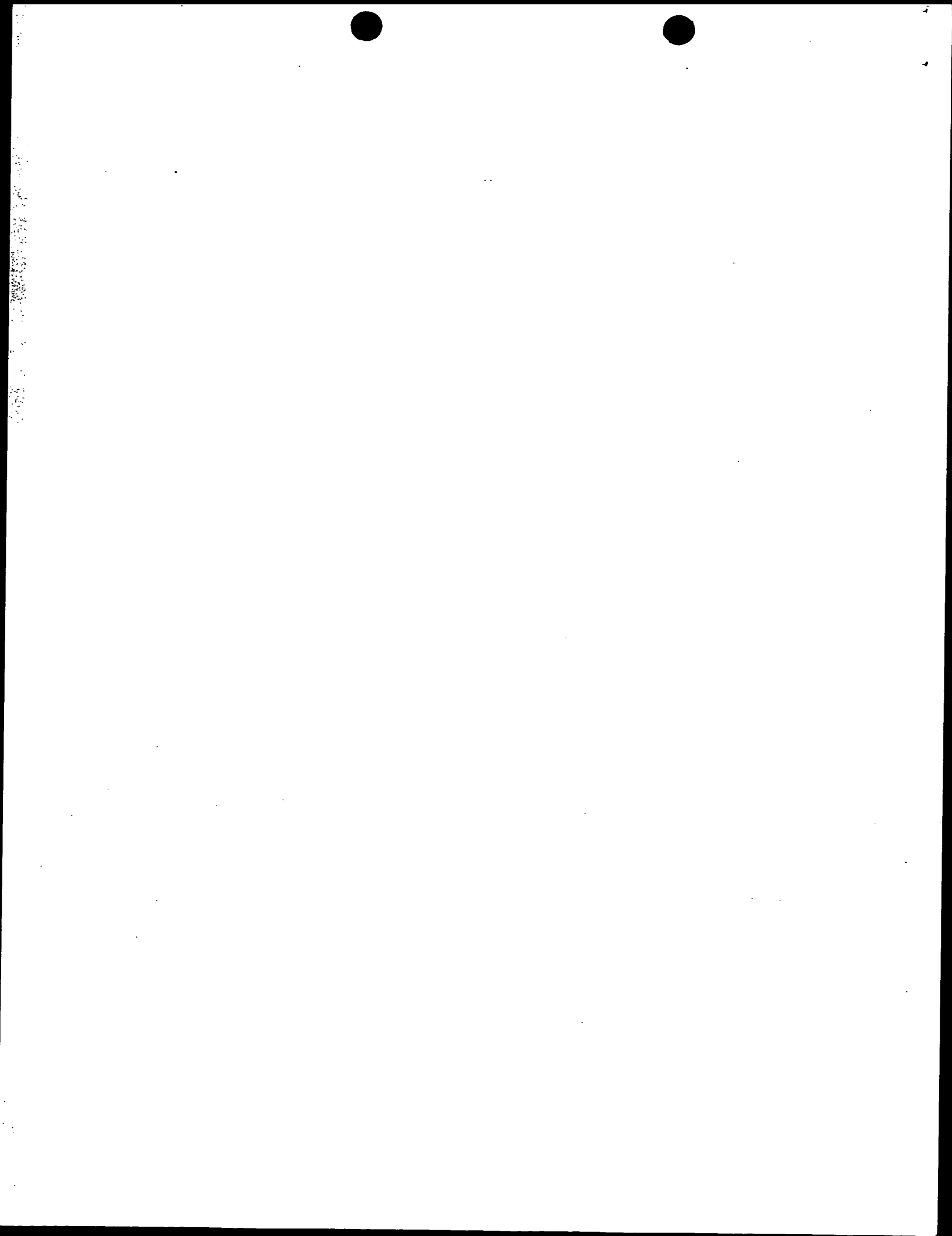
Fait à Paris, le **13 OCT. 1997**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef de Division

Yves CAMPENON

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis. rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55-1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

| | | | |
|---|--|--|--|
| DATE DE REMISE DES PIÈCES 07. NOV 1996 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 96 13573 - DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75 DATE DE DÉPÔT 07.11.96 | | 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DEPARTEMENT BREVETS 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone CD/CA 01 47.52.62.72 | |
| 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° date | | | |
| Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non | | | |
| Titre de l'invention (200 caractères maximum) CATALYSEUR D'HYDRORAFFINAGE COMPRENANT AU MOINS UN ELEMENT DU GROUPE VIIB ET AU MOINS UN ELEMENT DU GROUPE VIII Invention de Juliette QUARTARARO, Samuel MIGNARD et Slavik KASZTELAN | | | |
| 3 DEMANDEUR (S) n° SIREN _____ code APE-NAF _____ Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Nationalité (s) française Adresse (s) complète (s) 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> | | Forme juridique Organisme Professionnel Pays FRANCE | |
| 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée | | | |
| 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission | | | |
| 6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine _____ numéro _____ date de dépôt _____ nature de la demande _____ | | | |
| 7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° _____ date _____ n° _____ date _____ | | | |
| 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) A. ELMALEH Chef du Département Brevets | | SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI 2005 | |

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9613573

TITRE DE L'INVENTION :

**CATALYSEUR D'HYDRORAFFINAGE COMPRENANT AU MOINS UN ELEMENT DU
GROUPE VIIB ET AU MOINS UN ELEMENT DU GROUPE VIII**

LE (S) SOUSSIGNÉ (S)

Alfred ELMALEH
Chef du Département Brevets
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1 & 4, Avenue de Bois Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX

DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

QUARTARARO Juliette
5, résidence Sainte Madeleine
13011 MARSEILLE FRANCE

MIGNARD Samuel
22, avenue Guy de Maupassant
78400 CHATOU FRANCE

KASZTELAN Slavik
57, rue Cramail
92500 RUEIL MALMAISON FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Rueil, le 6 novembre 1996

Le Chef du Département Brevets


A. ELMALEH

La présente invention concerne un catalyseur d'hydroraffinage et d'hydroconversion de charges hydrocarbonées, ledit catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIIB [groupe 7 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 76ème édition, 1995-1996, intérieur 1ère page de couverture)], de préférence le rhénium et le manganèse, de manière encore plus préférée le rhénium, et au moins un métal du groupe VIII (groupe 8, 9 et 10), de préférence le fer, le cobalt et le nickel, et de manière encore plus préférée le cobalt et le nickel, éventuellement associé à au moins une matrice poreuse, généralement de type oxyde amorphe ou mal cristallisée et éventuellement associé à au moins une zéolithe, par exemple une zéolithe Y de structure faujasite. Le catalyseur peut éventuellement contenir au moins un métal du groupe VIB, de préférence le molybdène et le tungstène, et éventuellement au moins un élément pris parmi P, B et Si et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA (groupe 17), de préférence le fluor.

La présente invention concerne également l'utilisation du catalyseur pour l'hydroraffinage et l'hydroconversion de charge hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel et plus particulièrement pour l'hydrogénation, l'hydrodézazotation, l'hydrodéoxygénation, l'hydrodésaromatisation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodémétallisation, l'hydroisomérisation, l'hydrodéalkylation, la deshydrogénation et l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant des composés aromatiques, et/ou oléfiniques, et/ou naphéniques, et/ou paraffiniques, lesdites charges contenant éventuellement au moins un métal, et/ou de l'azote, et/ou de l'oxygène et/ou du soufre.

L'hydrotraitement prend une importance de plus en plus grande dans la pratique du raffinage avec la nécessité croissante de réduire la quantité de soufre, d'azote et d'aromatiques dans les coupes pétrolières. Ceci résulte principalement d'une part de l'importation de bruts de plus en plus riches en fractions lourdes, pauvres en hydrogène et riches en hétéroatomes, dont l'azote et le soufre, et d'autre part aux spécifications sur les teneurs en soufre et en aromatiques imposées dans les divers pays pour les carburants commerciaux.

Les procédés actuels d'hydroraffinage catalytique utilisent des catalyseurs capables de promouvoir les principales réactions utiles à la mise en valeur des coupes lourdes, en particulier l'hydrogénation des noyaux aromatique (HAR), l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN) et autres hydroéliminations. L'hydroraffinage est employé pour traiter des charges telles que les essences, les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus atmosphériques ou sous vide, désasphaltés ou non. Par exemple, il est tout indiqué pour le prétraitement des charges des procédés de craquage et d'hydrocraquage catalytiques. L'influence de cet hydrotraitement préalable sur le rendement global et la durée de vie du catalyseur de craquage et/ou d'hydrocraquage est d'autant plus important que l'on dispose de catalyseurs d'hydrotraitement plus actifs en hydrodéazotation, en hydrodésulfuration et en hydrogénation. Au moins une étape d'hydroraffinage est habituellement intégrée dans chacun des schémas connus de valorisation des coupes pétrolières lourdes.

L'invention concerne donc un catalyseur d'hydroraffinage ou d'hydroconversion de charges hydrocarbonées comprenant au moins un métal du groupe VIIB de la classification périodique des éléments, tels que le manganèse, le technétium et le rhénium, de préférence choisi dans le groupe formé par le rhénium et le manganèse, c'est-à-dire le rhénium ou le manganèse, de manière encore plus préférée le rhénium, et au moins un métal du groupe VIII de ladite Classification, tels que le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, de préférence choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt et le nickel, c'est-à-dire le fer, le cobalt ou le nickel, et de manière encore plus préférée le cobalt ou le nickel, éventuellement au moins une matrice poreuse généralement amorphe tel que l'alumine, éventuellement au moins une zéolithe, généralement mais pas obligatoirement de type aluminosilicate cristallisé telle que par exemple une zéolithe Y de structure faujasite. Le catalyseur peut éventuellement contenir en plus au moins un élément du groupe VIB, tel que le molybdène, le tungstène et le chrome, de préférence le molybdène ou le tungstène, éventuellement un élément choisi dans le groupe formé par P, B et Si, éventuellement au moins un halogène élément du groupe VIIA, de préférence le fluor.

Les catalyseurs utilisés en hydoraffinage et en hydroconversion associent une matrice de grande surface ($100 \text{ à } 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ généralement) présentant une acidité superficielle faible à forte et une fonction hydrogénante apportée par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique tel que chrome, molybdène ou tungstène et/ou au moins un métal du groupe VIII tel que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium ou platine. Lesdits catalyseurs peuvent également éventuellement contenir au moins un élément choisi dans le groupe (P, Si, B, F).

- 10 Le catalyseur selon l'invention peut être sous forme supportée, c'est-à-dire qu'il comprend une matrice exerçant en particulier le rôle de support ou bien sous forme massique, c'est-à-dire qu'il ne comprend pas de matrice.

Le catalyseur selon la présente invention renferme généralement en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

- 15 - 0,01 à 50%, de préférence 0,05 à 40% et de manière encore plus préférée 0,1 à 30% d'au moins un métal du groupe VIIB, tel que le manganèse, le technétium ou le rhénium, de préférence le rhénium ou le manganèse, de manière encore plus préférée le rhénium,
- 20 - 0,01 à 20%, de préférence 0,05 à 15% et de manière encore plus préférée 0,1 à 12% d'au moins un métal du groupe VIII tel que le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine, de préférence le fer, le cobalt ou le nickel, de manière encore plus préférée le cobalt ou le nickel,
- 25 le catalyseur pouvant renfermer en outre :
- 0 à 99,9%, de préférence 0 à 99,5% et de manière encore plus préférée 0 à 99% d'au moins une matrice généralement amorphe,
- 0 à 80%, de préférence 0 à 70%, et de manière encore plus préférée 0 à 60% d'au moins une zéolithe, par exemple une zéolithe Y de structure faujasite, forme hydrogène,
- 30 et éventuellement,
- 0 à 30%, de préférence 0 à 25% et de manière encore plus préférée 0 à 20% d'au moins un métal du groupe VIB, tel que le chrome, le molybdène ou le tungstène, de préférence le molybdène ou le tungstène.
- 35 - 0 à 20%, de préférence 0 à 15% d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par les éléments Si, P, et B, et

- 0 à 15%, de préférence 0 à 10% d'au moins un halogène c'est-à-dire un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.

Les catalyseurs supportés de la présente invention peuvent être préparés par
5 toute méthode bien connue de l'homme du métier.

De façon générale, le procédé de préparation du catalyseur de la présente invention comprend au moins les étapes suivantes :

- 10 a) on forme une solution qui renferme au moins les composés suivants : un solvant, au moins une source d'un élément du groupe VIIB, au moins une source d'un élément du groupe VIII, éventuellement au moins une source d'un élément du groupe VIB, éventuellement au moins une source d'un
15 élément choisi dans le groupe formé par les éléments : P, B, et Si, éventuellement une source d'un élément choisi parmi les halogènes
- b) on mouille ou on imprègne un support par ladite solution et on maintient ledit mélange à une température comprise entre la température ambiante et 80°C pendant plusieurs heures,
- 20 c) on sèche le solide humide obtenu à l'étape b) à une température comprise entre 80 et 150°C, généralement dans un four, et
- d) on calcine le solide sec obtenu à l'étape c) à une température supérieure à
25 150°C, généralement sous air.

Le mélange réalisé à l'étape a) ci-dessus peut être réalisé de manière simultanée ou successive, l'ordre important peu, dans le même espace physique ou séparément.

30

Il est possible de procéder plusieurs fois à chacune des étapes a) à d) précédentes, séparément ou en association avec au moins une autre des étapes a) à d) précédentes ainsi qu'il est connu de l'homme du métier. Par exemple, il est possible de procéder au moins deux fois à la succession
35 d'étapes b), c) et d).

Ainsi, par exemple dans le cas préféré où le métal du groupe VIIB est le rhénium et où le métal du groupe VIII est le nickel, il est possible d'imprégner la matrice, par exemple de l'alumine, par du perrhénate d'ammonium, de procéder à un séchage à 120°C, puis d'imprégner par du nitrate de nickel, de
5 procéder à un séchage à 120°C, et de procéder à une calcination par exemple et de façon préférée par l'air sec dans un réacteur à lit traversé à pression atmosphérique, par exemple à 500°C pendant 2 heures.

Il est encore possible de procéder à la synthèse du catalyseur à partir de
10 solides comprenant l'élément du groupe VIIB et/ou l'élément du groupe VIII, lesdits solides étant obtenus respectivement à partir des sels de l'élément du groupe VIIB et des sels de l'élément du groupe VIII, lesdites synthèses étant réalisées simultanément ou successivement, l'ordre important peu, dans le même espace physique ou séparément; puis de procéder au mélange
15 mécanique des dits solides avec la matrice, et enfin, après une mise en forme éventuelle, de procéder à la calcination dudit mélange mécanique de façon à obtenir le catalyseur selon l'invention.

Il est aussi possible de réaliser le mélange de poudres comprenant la source
20 de l'élément du groupe VIIB, la source de l'élément du groupe VIII, éventuellement de l'eau, éventuellement la source de l'élément choisi parmi, P, B et Si, et éventuellement la source de l'élément du groupe VIIA et d'imprégner la matrice.

25 La matrice peut être préalablement mise en forme et calcinée avant imprégnation. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la goutte d'huile (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

30 La matrice préformée est alors éventuellement calcinée sous air, usuellement à une température d'au moins 300°C, couramment d'environ 350 à 1000°C.

L'imprégnation de la matrice est de préférence effectuée par la méthode
35 d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier. L'imprégnation

peut être effectuée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final.

5 L'élément du groupe VIIB et/ou l'élément du groupe VIII, de même que éventuellement l'élément du groupe VIB, de même que l'élément choisi dans le groupe formé par P, B et Si et l'élément choisi dans le groupe VIIA peuvent être introduits dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières. Lesdits éléments peuvent par exemple être introduits en partie seulement ou en totalité au moment du malaxage de la matrice poreuse.

10 L'élément du groupe VIII, l'élément du groupe VIIB de même que l'élément choisi dans le groupe formé par P, B, Si et l'élément choisi parmi les éléments du groupe VIIA, peuvent être introduits par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur la matrice calcinée, à l'aide d'une solution contenant au moins un sel précurseur de métal d'élément. Elle peut être introduite par au moins une opération d'imprégnation de la matrice mise en forme et calcinée, par une solution de précurseur d'au moins un élément par exemple un métal du groupe VIII, tout précurseur de métal du groupe VIII étant de préférence introduit en même temps ou après tout précurseur de métal du groupe VIIB et VIB.

20 Dans le cas où les métaux sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de séchage intermédiaire du catalyseur est généralement effectuée à une température généralement comprise entre 60 et 250°C.

30 La mise en forme du catalyseur supporté selon l'invention peut être une extrusion, un pastillage, la méthode de la goutte d'huile (oil-drop), une granulation au plateau tournant ou toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

35 Les sources d'élément du groupe VIIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, on peut utiliser les oxydes, les hydroxydes, les polyoxométallates, les alkoxydes de formule $M(OR_1)_3$ où M est le métal et R_1 est un radical alkyle, les oxalates, les sels d'ammonium, les sels comme les fluorures, les chlorures, les bromures, les iodures, les

oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures, les oxyiodures, les phosphates, les complexes carbonyles, les nitrates, les oxynitrates, les complexes cyclopentadiényles, les thiométallates, les carboxylates. On utilise de préférence les sels d'ammonium, les nitrates et les chlorures.

5

Les sources d'élément du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium
10 tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et leurs sels, les acétylacétonates, les xanthates, les fluorures, les chlorures, les bromures, les iodures, les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures, les oxyiodures,
15 les complexes carbonyles, les thiomolybdates, les thiophosphates, les acétates, les xanthates et thioxanthates, les dithiophosphates, les dithiocarbamates et dithiophosphinates, les carboxylates. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium

20

Les sources d'élément du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour les métaux non nobles on utilisera les nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures par exemple, chlorures, bromures et fluorures, les carboxylates par exemple
25 acétates et carbonates. Pour les métaux nobles on utilisera les halogénures, par exemple les chlorure, les nitrates, les acides tels que l'acide chloroplatinique, les oxychlorures tels que l'oxychlorure ammoniacal de ruthénium.

30

La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates alcalins, les phosphates d'ammonium, les phosphates de gallium ou les phosphates d'alkyles conviennent également. Les acides phosphoreux, par exemple l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphomolybdique et ses sels, l'acide
35 phosphotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le phosphore peut par exemple être introduit sous la forme d'un

mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole.

5

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $\text{Si}(\text{OEt})_4$, les siloxanes, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool.

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le baborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques de formules $\text{B}(\text{OR})_3$ et $\text{HB}(\text{OR})_2$ dans lesquels R est un reste hydrocarboné ayant habituellement de 1 à 50 atomes de carbone et pouvant comporter des hétéroatomes dans la chaîne ou comme substituant sur la chaîne. A titre d'exemple de restes hydrocarbonés on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, propyles, butyles, pentyles, heptyles, et octyles. Les groupes R dans les formules ci-avant peuvent être identiques ou différents des autres. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

Les source d'élément du groupe VIIA qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Il est également possible d'utiliser des composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau, comme le fluorosilicate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, le tétrafluorure de silicium SiF_4 ou de sodium Na_2SiF_6 . Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

Les anions chlorures peuvent être introduit sous la forme d'acide chlorhydrique, ou de ces sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est
5 avantageusement formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide chlorhydrique.

Le catalyseur de la présente invention renferme un élément du groupe VIIB tel que le technétium, le manganèse et le rhénium et un élément du groupe VIII tel que le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium,
10 l'osmium, l'iridium et le platine. Parmi les métaux du groupe VIIB on préfère employer le rhénium et parmi les métaux du groupe VIII on préfère employer le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le palladium, le platine. D'une manière avantageuse on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-rhénium, cobalt-rhénium, fer-rhénium, ruthénium-rhénium, palladium-rhénium, platine-
15 rhénium, les associations préférées étant : nickel-rhénium et cobalt-rhénium. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux par exemple nickel-cobalt-rhénium ou nickel-ruthénium-rhénium. On peut également utiliser des associations contenant quatre éléments tel que ruthénium-rhénium-cobalt-platine, ou encore ruthénium-nickel-rhénium-palladium.

20 Le catalyseur de la présente invention peut renfermer un élément du groupe VIB tel que chrome, le molybdène, le tungstène. Parmi les métaux du groupe VIB on préfère employer le molybdène ou le tungstène. D'une manière avantageuse on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-rhénium-molybdène, cobalt-rhénium-molybdène, fer-rhénium-molybdène, nickel-
25 rhénium-tungstène, cobalt-rhénium-tungstène, fer-rhénium-tungstène, les associations préférées étant : nickel-rhénium-molybdène, cobalt-rhénium-molybdène. Il est également possible d'utiliser des associations de quatre métaux par exemple nickel-cobalt-rhénium-molybdène. On peut également
30 utiliser des associations contenant un métal noble tel que ruthénium-rhénium-molybdène, ou encore ruthénium-nickel-rhénium-molybdène.

Le catalyseur de la présente invention renferme donc également au moins une matrice minérale poreuse habituellement amorphe ou mal cristallisée. Cette
35 matrice est habituellement choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silice-alumines, la magnésie, l'argile, l'oxyde de titane ou l'oxyde de

zirconium, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cérium, les phosphates d'aluminium, les phosphates de bore, ou un mélange d'au moins deux des oxydes cités ci-dessus et les combinaisons d'alumine et de silice, des mélanges d'alumine et de silice-alumine, les mélanges d'alumine et d'oxyde de bore, les mélanges
 5 d'alumine et d'oxyde de titane, d'alumine et de zircon et d'oxyde de titane et de zircon. On peut choisir également les aluminates, et par exemple les aluminates de magnésium, de calcium, de baryum, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre et de zinc, les aluminates mixtes et par exemples ceux contenant au moins deux des métaux cités ci-dessus. On préfère utiliser
 10 des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'homme du métier, par exemple l'alumine gamma.

La matrice peut également renfermer, en plus d'au moins un des composés cités ci-dessus, au moins une argile simple synthétique ou naturelle de type
 15 phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ou phyllosilicate 3:1 trioctaédrique tels que la kaolinite, l'antigorite, la chrysotile, la montmorillonite, la beidellite, la vermiculite, le talc, l'hectorite, la saponite, la laponite. Ces argiles peuvent être éventuellement délaminiées.

20 On peut aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et d'argile et des mélanges de silice-alumine et d'argile.

La matrice peut également renfermer, en plus d'au moins un des composés cités ci-dessus, au moins un composé choisi dans le groupe formé par la
 25 famille des tamis moléculaires de type aluminosilicate cristallisé ou zéolithes synthétique ou naturelle telles que la zéolithe Y, la zéolithe Y fluorée, la zéolithe Y contenant des terres rares, la zéolithe Y contenant des ions alcalins ou alcalino-terreux, la zéolithe X, la zéolithe L, la zéolithe bêta, la mordénite à petits pores, la mordénite à grands pore, les zéolithes oméga, Nu-10, ZSM-22,
 30 Nu-86, Nu-87, et la zéolithe ZSM-5.

On peut aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et de zéolithe et des mélanges de silice-alumine et de zéolithe.

35 Parmi les zéolithes on préfère habituellement employer des zéolithes dont le rapport atome de charpente silicium/aluminium (Si/Al) est supérieur à environ

3:1. On emploie avantageusement des zéolithes de structure faujasite et en particulier les zéolithes Y stabilisées et ultrastabilisées USY soit sous forme au moins partiellement échangée avec des cations métalliques, par exemple des cations des métaux alcalins ou des métaux alcalino-terreux et/ou des cations
 5 de métaux de terres rares de numéro atomique 57 à 71 inclus, soit sous forme hydrogène (Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Uses, D.W. BRECK, J. WILLEY and sons 1973).

10 La matrice peut renfermer en outre une phase acide pouvant être choisie également dans le groupe formé par la famille des tamis moléculaires cristallisés non zéolithiques tel que les silices mésoporeuses, la silicalite, les silicoaluminophosphates, les aluminophosphates, les ferrosilicates, les silicoaluminates de titane, les borosilicates, les chromosilicates et les aluminophosphate de métaux de transition (dont le cobalt).

15 La matrice peut également renfermer outre au moins un des composés cité ci-dessus, au moins un composé du phosphore tel que les phosphates amorphes par exemple d'aluminium, de bore, de métaux de transitions et les phosphates cristallisés, et en particulier les aluminophosphates et cristallins
 20 synthétiques ou naturels.

L'imprégnation du métal du groupe VIIB ou éventuellement du métal du groupe VIB peut être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans la solution du métal du groupe VIIB ou éventuellement du métal du groupe VIB, ce qui
 25 permet d'introduire aussi le phosphore de façon à promouvoir l'activité catalytique. D'autres composés du phosphore peuvent être utilisés comme il est bien connu de l'homme du métier.

30 L'imprégnation du sel de l'élément du groupe VIIB et/ou du groupe VIB peut être également facilitée par ajout d'eau oxygénée comme il est bien connu de l'homme du métier.

Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés. Ils présentent généralement une
 35 surface spécifique mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET comprise entre 50 et 600 m²/g, un volume poreux mesuré par porosimétrie au

mercure compris entre 0,2 et 1,5 cm³/g et une distribution en taille de pores pouvant être monomodale, bimodale ou polymodale.

5 Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont utilisés pour l'hydroraffinage et l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel et plus particulièrement pour l'hydrogénation, l'hydrodésazotation, l'hydrodéoxygénation, l'hydrodésaromatisation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodémétallisation, l'hydroisomérisation, l'hydrodéalkylation, 10 la deshydrogénation et l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant des composés aromatiques, et/ou oléfiniques, et/ou naphténiques, et/ou paraffiniques.

15 Les charges employées dans le procédé sont généralement choisies dans le groupe formé par les essences, les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus désasphaltés ou non, les huiles paraffiniques, les cires et paraffines. Elles peuvent contenir au moins un hétéroatome tel que soufre, oxygène ou azote et au moins un métal.

20 Les catalyseurs de la présente invention peuvent être aussi avantageusement utilisés lors du prétraitement des charges de craquage catalytiques et en première étape d'un hydrocraquage ou d'une hydroconversion douce. Ils sont alors usuellement employés en association avec un catalyseur acide, zéolithique ou non zéolithique, pour la deuxième étape du traitement.

25 Les conditions de l'hydroraffinage telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse volumique horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. Elles sont bien connues de l'homme du 30 métier.

La température est en général supérieure à 200°C et souvent comprise entre 250°C et 480°C. La pression est en général supérieure à 0,05 MPa et souvent supérieure à 1 MPa. La présence d'hydrogène est en général nécessaire avec 35 un taux de recyclage d'hydrogène généralement d'au moins 80 et souvent compris entre 500 et 5000 litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse

volumique horaire est comprise en général entre 0,1 et 20 volume de charge par volume de catalyseur et par heure.

5 Les catalyseurs de la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration peut être effectué par toute méthode connue de l'homme du métier.

10 Une méthode de sulfuration classique consiste à chauffer le mélange de solides sous flux d'un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré ou sous flux d'un mélange d'azote et d'hydrogène sulfuré à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

15 Les résultats qui importent au raffineur sont l'activité en HDS, en HDN et en conversion. Les objectifs fixés doivent être réalisés dans des conditions compatibles avec la réalité économique. Ainsi le raffineur cherche-t-il à diminuer la température, la pression, le taux de recyclage d'hydrogène et à maximiser la vitesse volumique horaire. Il est connu que l'activité peut être
20 augmentée par une élévation de température, mais c'est souvent au détriment de la stabilité du catalyseur. La stabilité ou durée de vie s'améliore avec une augmentation de la pression ou du taux de recyclage d'hydrogène, mais ceci se fait au détriment de l'économie du procédé.

25

TABLEAU SYNTHETIQUE DES CATALYSEURS DES EXEMPLES

| Référence | Catalyseur | comparatif ou selon l'invention |
|-----------|--------------------|---------------------------------|
| JQ1 | Mo/alumine | comparatif |
| JQ2 | Re/alumine | comparatif |
| JQ3 | Ni/alumine | comparatif |
| JQ4 | (Ni+Re)/alumine | selon l'invention |
| JQ5 | (Ni+Re+Mo)/alumine | selon l'invention |
| JQ6 | Mn/alumine | comparatif |
| JQ7 | (Ni+Mn)/alumine | selon l'invention |
| JQ8 | (Ni+Mn+Mo)/alumine | selon l'invention |

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1

5 Préparation du support alumine entrant dans la composition des catalyseurs conformes à l'invention.

Nous avons fabriqué une matrice à base d'alumine en grande quantité de façon à pouvoir préparer les catalyseurs décrits ci-après à partir de la même matrice mise en forme. Pour ce faire, nous avons utilisé une matrice
10 composée de boehmite tabulaire ultrafine ou gel d'alumine commercialisée sous le nom SB3 par la société Condéa Chemie GmbH. Ce gel a été mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce
15 malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,3 mm. Les extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120°C puis calcinés à 550°C pendant 2 heures sous air humide contenant 7,5% volume d'eau. On obtient ainsi des extrudés cylindriques de 1,2 mm de diamètre, ayant une surface spécifique de
20 243 m²/g, un volume poreux de 0,61 cm³/g et une distribution en taille de pore monomodale centrée sur 100 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m). L'analyse de la matrice par la diffraction des rayons X révèle que celle ci est composée uniquement d'alumine gamma cubique de faible cristallinité.

25 Exemple 2

Catalyseur Mo supporté (comparatif)

Nous avons ajouté du molybdène sur le support extrudé de l'exemple 1 par imprégnation à sec en milieu aqueux. Le sel de molybdène est
30 l'heptamolybdate d'ammonium Mo₇O₂₄(NH₄)₆.4H₂O. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C puis calciné à 500°C pendant deux heures sous air sec. La teneur finale en trioxyde de molybdène est de 3,2% poids ce qui correspond à 0,022 mole de l'élément molybdène pour 100 g de catalyseur fini.

Exemple 3Catalyseur Re supporté (comparatif)

5 Nous avons ajouté du rhénium sur le support extrudé de l'exemple 1 par imprégnation à sec d'une solution de perrhénate d'ammonium NH_4ReO_4 dans l'eau. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et ensuite calciné à 500°C pendant 2 heures sous air sec. Le catalyseur JQ2 est préparé avec une teneur finale en trioxyde de rhénium de 12,8% poids ce qui correspond à 0,06 mole de l'élément rhénium pour 100 g de catalyseur fini.

10

Exemple 4Catalyseur Ni supporté (comparatif)

15 Nous avons fabriqué un catalyseur JQ3 de type nickel déposé sur alumine par imprégnation du support alumine de l'exemple 1 par une solution de le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après séchage et calcination dans les même conditions que les exemples précédents, la teneur finale en nickel est de 2,6% poids ce qui correspond à 0,044 mole de l'élément nickel pour 100 g de catalyseur fini.

20

Exemple 5Catalyseur [Ni+Re] supporté (conforme à l'invention)

25 Un catalyseur JQ4 contenant du nickel et du rhénium avec une proportion atomique $r=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Re})$ égale à 0,44 a été ensuite préparé. Les deux métaux sont introduits par imprégnation à sec du support alumine de l'exemple 1 en utilisant le perrhénate d'ammonium NH_4ReO_4 et le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs. Le perrhénate d'ammonium est imprégné en premier puis l'échantillon est séché une nuit à 120°C et calciné à 30 350°C pendant deux heures. On imprègne ensuite le nitrate de nickel, on sèche une nuit à 120°C et on calcine à 500°C pendant deux heures sous air sec. Les teneurs pondérales en oxyde du catalyseur obtenu sont 12,8% de trioxyde Re et 2,6% d'oxyde de Ni soit respectivement à 0,06 et 0,044 mole des éléments rhénium et nickel pour 100 g de catalyseur fini.

35

Exemple 6Catalyseur [Ni+Re+Mo] supporté (conforme à l'invention)

5 Nous avons pris une partie du catalyseur JQ4 dont la fabrication est décrite dans l'exemple 5 et nous y avons rajouté du molybdène par imprégnation à sec en milieu aqueux en utilisant l'heptamolybdate d'ammonium $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calciné à 500°C pendant deux heures sous air sec. On obtient le catalyseur JQ5 dont les teneurs pondérales

10 finales respectives en trioxyde de rhénium, oxyde de nickel et trioxyde de molybdène sont de 12,8%, 2,6% et 3,2% ce qui correspond respectivement à 0,06, 0,044 et 0,022 moles des éléments rhénium, nickel et molybdène pour 100 g de catalyseur fini.

15 Exemple 7Catalyseur Mn supporté (comparatif)

Nous avons ajouté du manganèse sur le support extrudé de l'exemple 1 par imprégnation à sec d'une solution de nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

20 dans l'eau. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calciné sous air sec pendant deux heures. Le catalyseur JQ6 est préparé avec une teneur finale en dioxyde de manganèse de 5,1% poids ce qui correspond à 0,06 mole de l'élément manganèse pour 100 g de catalyseur fini.

25

Exemple 8Catalyseur [Ni+Mn] supporté (conforme à l'invention)

Un catalyseur JQ7 contenant du nickel et du manganèse avec une proportion atomique $r = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mn})$ égale à 0,44 a été préparé. Les deux métaux sont

30 introduits par imprégnation à sec successive du support alumine de l'exemple 1 en utilisant du nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs. Après chaque imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C . L'échantillon subit une calcination

35 finale à 500°C pendant 2 heures sous air sec. Le catalyseur JQ7 est préparé avec une teneur finale en dioxyde de manganèse de 5,1% poids et une teneur

en oxyde de nickel de 2,6% poids. La teneur finale en élément nickel et en élément manganèse déposé sur l'alumine de l'exemple 1 est de 0,06 mole de de Mn et 0,044 mole de Ni pour 100 g de catalyseur fini.

5 Exemple 9

Catalyseur [Ni+Mn+Mo] supporté (conforme à l'invention)

Nous avons pris une partie du catalyseur JQ7 dont la fabrication vient d'être décrite et nous y avons rajouté du molybdène par imprégnation à sec en milieu aqueux en utilisant le $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur. Après imprégnation à sec, les extrudés sont séchés une nuit à 120°C et calciné deux heures à 500°C sous air sec. On obtient le catalyseur JQ8 dont les teneurs pondérales finales respectives en dioxyde de manganèse, oxyde de nickel et trioxyde de molybdène sont de 5,05%, 2,5% et 3,2% ce qui correspond respectivement à 0,06, 0,044 et 0,022 moles des éléments manganèse, nickel et molybdène pour 100 g de catalyseur fini.

Exemple 10

Test d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène

Les catalyseurs supportés sur alumine, JQ1 à JQ8, précédemment décrits ont été comparés en test d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène dans un réacteur à lit fixe traversé sous pression d'hydrogène dans les conditions opératoires suivantes :

25

| | | |
|---------------------------------------|---|-----------------------|
| Pression totale | : | 6,0 MPa |
| Pression de DBT | : | 32 kPa |
| Débit d' hydrogène | : | 36 l/h |
| Volume de catalyseur | : | 40 cm ³ |
| Débit de charge | : | 80 cm ³ /h |
| Pression partielle d'H ₂ S | : | 83 kPa |
| Température | : | 350°C |

La charge liquide est constituée de 5% poids de dibenzothiophène dans la décaline.

Les performances catalytiques sont données dans le tableau 1 ci-après. Elles sont exprimées en activité relative par rapport à l'activité spécifique en mole de DBT convertie par g de catalyseur et par heure du catalyseur de référence JQ2.

5

TABLEAU 1
Activité des catalyseurs en hydrodésulfuration du dibenzothiophène

| Catalyseur | Activité relative à JQ2 |
|------------|-------------------------|
| JQ1 | 0,08 |
| JQ2 | 1 |
| JQ3 | 1,2 |
| JQ4 | 3 |
| JQ5 | 3,9 |
| JQ6 | 0,3 |
| JQ7 | 0,8 |
| JQ8 | 1,6 |

- 10 Le catalyseur JQ4 contenant à la fois du rhénium et du nickel est bien plus actif que le catalyseur JQ2 contenant le rhénium seul ou le catalyseur JQ3 contenant le nickel seul. Si une faible quantité de molybdène est ajoutée comme dans le catalyseur JQ5 on obtient une activité encore supérieure. Les mêmes observations peuvent être réalisées pour les catalyseurs contenant du
- 15 manganèse. Cependant de meilleurs résultats sont obtenus avec le rhénium. Ceci montre que l'association du nickel avec un élément du groupe VIIB et en particulier le rhénium est bénéfique pour l'activité du catalyseur. On peut attribuer cet effet à la formation d'une phase sulfure mixte de rhénium-nickel ayant une activité bien supérieure qu'aux sulfures de rhénium et de nickel pris
- 20 séparément.

Exemple 11

Tests d'hydrodésulfuration de gazole

- 25 Les catalyseurs supportés précédemment décrits ont également été comparés en test d'hydrodésulfuration de gazole dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

| | | |
|-----------------------------|---|------------|
| Densité à 15°C | : | 0,856 |
| Indice de Réfraction à 20°C | : | 1,4564 |
| Viscosité à 50°C | : | 3,72 cSt |
| Soufre | : | 1,57%poids |
| Distillation Simulée | | |
| PI | : | 153°C |
| 5% | : | 222°C |
| 50% | : | 315°C |
| 95% | : | 415°C |
| PF | : | 448°C |

Le test d'HDS de gazole est mené dans les conditions opératoires suivantes :

| | | |
|----------------------|---|-----------------------|
| Pression totale | : | 3 MPa |
| Volume de catalyseur | : | 40 cm ³ |
| Température | : | 340°C |
| Débit d'hydrogène | : | 20 l/h |
| Débit de charge | : | 80 cm ³ /h |

5

Chacun des catalyseurs est sulfuré avant le test par un mélange gazole/DMDS jusqu'à 350°C. Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le tableau 2 suivant. L'activité est calculée en considérant que la réaction est d'ordre 1,5. La relation liant l'activité et la conversion (%HDS) est alors la suivante :

10

$$\text{Activité} = \left[\frac{100}{(100 - \%HDS)} \right]^{0,5 - 1}$$

Dans le tableau 2 les activités sont exprimées en activité relative, en posant que celle du catalyseur JQ2 est égale à 1.

15

TABLEAU 2
Activité des catalyseurs en hydrodésulfuration de gazole

| Catalyseur | Activité relative à JQ2 |
|------------|-------------------------|
| JQ2 | 1 |
| JQ4 | 2,2 |
| JQ5 | 2,6 |
| JQ7 | 0,8 |
| JQ8 | 1,1 |

- 5 La performance en HDS de gazole des catalyseurs contenant à la fois le nickel et l'élément du groupe VIIB est dans chaque cas supérieure à la performance des catalyseur ne contenant qu'un seul des éléments. Il y a donc un avantage à associer un élément du groupe VIIB avec un élément du groupe VIII pour obtenir une meilleure activité en hydrosulfuration de charges hydrocarbonées.

REVENDEICATIONS

- 1.- Catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIIB de la Classification périodique des éléments, tels que le manganèse, le technétium
5 ou le rhénium, et au moins un métal du groupe VIII de ladite Classification, tels que le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine.
- 2.- Catalyseur selon la revendication 1 tel que l'élément du groupe VIIB est le
10 rhénium ou le manganèse.
- 3.- Catalyseur selon la revendication 1 tel que l'élément du groupe VIIB est le rhénium.
- 15 4.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 tel que l'élément du groupe VIII est le fer, le cobalt ou le nickel.
- 5.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 tel que l'élément du groupe VIII est le cobalt ou le nickel.
20
- 6.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant une matrice.
- 7.- Catalyseur selon la revendication 6 tel que ladite matrice est l'alumine.
- 25 8.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant au moins un élément choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium.
- 9.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant au moins un élément du groupe VIIA.
30
- 10.- Catalyseur selon la revendication 9 tel que ledit élément du groupe VIIA est le fluor.
- 11.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant au moins
35 une zéolithe.

12.- Catalyseur selon la revendication 11 tel que ladite zéolithe est une zéolithe Y de structure faujasite.

5 13.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12 comprenant, en % poids par rapport à la masse totale de catalyseur :

- 0,01 à 50 % d'au moins un élément du groupe VIIB,
 - 0,01 à 20 % d'au moins un élément du groupe VIII,
- le catalyseur pouvant renfermer en outre :
- 10 • 0 à 99,9 % d'au moins une matrice,
 - 0 à 80 % d'au moins une zéolithe,
- et éventuellement
- 0 à 30 % d'au moins un élément du groupe VIB,
 - 0 à 20 % d'au moins un élément choisi parmi P, B, Si,
 - 15 • 0 à 15 % d'au moins un élément du groupe VIIB.

20 14.- Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13 en hydrosolubilisation ou hydroconversion de charges hydrocarbonées, à une température supérieure à 200° C, une pression supérieure à 0,1 MPa, en présence d'hydrogène avec un taux de recyclage d'au moins 80 litres d'hydrogène par litre de charge et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹.

25 15.- Utilisation selon la revendication 14 telle que la charge employée est choisie dans le groupe formé par les essences les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus désasphaltés ou non, les huiles paraffiniques, les cires et paraffines et elle peut contenir au moins un hétéroatome tel que soufre, oxygène ou azote et au moins un métal.

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION

International Office

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED ACCORDING TO THE PATENT
COOPERATION TREATY (PCT)

- (51) International patent classification⁶: B01J 23/656 A1
- (11) International publication number: WO 98/19791
- (43) International publication date: May 14, 1998 (5/14/98)
- (21) International application number: PCT/FR97/02005
- (22) International filing date: November 7, 1997 (11/7/97)
- (30) Priority data: 96/13573 November 7, 1996 (11/7/96) FR
- (71) Applicant (for all designated countries except US):
INSTITUT FRANÇAIS DE PETROLE [FRENCH PETROLEUM INSTITUTE]
[FR/FR]; 4, avenue de Bois Préau, F-92500 Rueil Malmaison
(FR).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/applicants (only for US):
QUARTARARO, Juliette [FR/FR]; 5, résidence Sainte Madeleine,
F-13011 Marseille (FR). MIGNARD, Samuel [FR/FR]; 22, avenue
Guy de Maupassant, F-78400 Chatou (FR). KASZTELAN, Slavik
[FR/FR]; 27, rue Raymond Queneau, F-92500 Rueil Malmaison
(FR).
- (74) Agent: ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 4,
avenue de Bois Préau, F-92506 Rueil Malmaison (FR).
- (81) Designated countries: JP, KR, MX, US, European Patent (AT,
BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

Published:

With international search report.

- (54) Title: CATALYST THAT COMPRISES AT LEAST ONE ELEMENT OF
GROUP VIIB AND ITS USE IN HYDROTREATMENT

FOR INFORMATION ONLY

Codes used for identifying PCT member countries on the head sheets of the publications of international applications according to the PCT.

| | |
|----|---------------------------------------|
| AL | Albania |
| AM | Armenia |
| AT | Austria |
| AU | Australia |
| AZ | Azerbaijan |
| BA | Bosnia-Herzegovina |
| BB | Barbados |
| BE | Belgium |
| BF | Burkina Faso |
| BG | Bulgaria |
| BJ | Benin |
| BR | Brazil |
| BY | Belarus |
| CA | Canada |
| CF | Central African Republic |
| CG | Congo |
| CH | Switzerland |
| CI | Ivory Coast |
| CM | Cameroon |
| CN | China |
| CU | Cuba |
| CZ | The Czech Republic |
| DE | Germany |
| DK | Denmark |
| EE | Estonia |
| ES | Spain |
| FI | Finland |
| FR | France |
| GA | Gabon |
| GB | United Kingdom |
| GE | Georgia |
| GH | Ghana |
| GN | Guinea |
| GR | Greece |
| HU | Hungary |
| IE | Ireland |
| IL | Israel |
| IS | Iceland |
| IT | Italy |
| JP | Japan |
| KE | Kenya |
| KG | Kyrgyzstan |
| KP | Democratic People's Republic of Korea |
| KR | Republic of Korea |
| KZ | Kazakhstan |

LC St. Lucia
LI Liechtenstein
LK Sri Lanka
LR Liberia

LS Lesotho
LT Lithuania
LU Luxembourg
LV Latvia
MC Monaco
MD Republic of Moldova
MG Madagascar
MK the former Yugoslavian Republic of Macedonia
ML Mali
MN Mongolia
MR Mauritania
MW Malawi
MX Mexico
NE Niger
NL The Netherlands
NO Norway
NZ New Zealand
PL Poland
PT Portugal
RO Romania
RU Russian Federation
SD Sudan
SE Sweden
SG Singapore

SI Slovenia
SK Slovakian Republic
SN Senegal
SZ Swaziland
TD Chad
TG Togo
TJ Tajikistan
TM Turkmenistan
TR Turkey
TT Trinidad and Tobago
UA The Ukraine
UG Uganda
US United States of America
UZ Uzbekistan
VN Vietnam
YU Yugoslavia
ZW Zimbabwe

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|---|
| Applicant's or agent's file reference 4035/MT | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/FR97/02005 | International filing date (day/month/year) 07 November 1997 (07.11.1997) | Priority date (day/month/year) 07 November 1996 (07.11.1996) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 23/656 | | |
| Applicant INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE | | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

| | |
|---|--|
| Date of submission of the demand 03 June 1998 (03.06.1998) | Date of completion of this report 12 February 1999 (12.02.1999) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465 | Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0 |

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR97/02005

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-17, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-17, filed with the letter of 01 December 1998 (01.12.1998),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 97/02005

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-17 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-17 | YES |
| | Claims | | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-17 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

EP-A-0573973 (D1), which is the prior art closest to the present application, describes a hydrodesulphurisation (HDS) catalyst including:

- (i) at least one matrix,
- (ii) at least one metal from group VIIB, and
- (iii) at least one hydrodehydrogenation metal selected from the non-noble metals in group VIII, molybdenum and tungsten.

The subject matter claimed differs from D1 in that the catalyst includes an additional element selected from phosphorus, boron or silicon (**novelty**).

The inventiveness of this novel type of catalyst is based on the fact that adding phosphorus, boron or silicon to the catalysts according to D1 **significantly enhances the HDS activity thereof**.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 97/02005

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Contrary to the requirement of PCT Rule 5.1(a)(iii), the description is not consistent with the claims.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 16 FEB 1999

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)


| | | |
|--|--|--|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire 4035/MT | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) | |
| Demande internationale n° PCT/FR97/02005 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/11/1997 | Date de priorité (jour/mois/année) 07/11/1996 |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01J23/656 | | |
| Déposant INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE et al. | | |

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 3 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

| | |
|--|--|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 03/06/1998 | Date d'achèvement du présent rapport 12.02.99 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. (+49-89) 2399-0 Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465 | Fonctionnaire autorisé Schwaller, J-M N° de téléphone (+49-89) 2399 8351 |



**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR97/02005

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-17 version initiale

Revendications, N°:

1-17 reçue(s) le 05/12/1998 avec lettre du 01/12/1998

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | |
|--|---|
| Nouveauté | Oui : Revendications 1-17 Non : Revendications |
| Activité inventive | Oui : Revendications 1-17 Non : Revendications |
| Possibilité d'application industrielle | Oui : Revendications 1-17 Non : Revendications |

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR97/02005

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

EP-A-0573973 (D1), qui représente l'art antérieur le plus proche de la présente demande, décrit un catalyseur d'hydrodésulfuration (HDS) comprenant:

- i) au moins une matrice,
- ii) au moins un métal du Groupe VIIB,
- iii) au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi parmi les métaux non-nobles du Groupe VIII, le molybdène et le tungstène.

L'objet revendiqué se distingue de D1 en ce que le catalyseur comprend un élément additionnel choisi parmi le phosphore, le bore ou le silicium (**Nouveauté**).

L' **activité inventive** de ce nouveau type de catalyseur repose sur le fait que l'addition de phosphore, bore **ou** silicium aux catalyseurs selon D1 **améliore de manière significative leur activité HDS**.

Concernant le point VIII

La description ne concorde pas avec les revendications, comme l'exige la règle 5.1 a) iii) PCT.

REVENDEICATIONS

1.- Catalyseur constitué par :

- au moins une matrice,
- 5 • au moins un métal du groupe VIIB,
- au moins un métal non noble du groupe VIII,
- au moins un métal du groupe VIB choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène,
- éventuellement au moins un élément du groupe VIIA,
- 10 • un élément additionnel améliorant l'activité du catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore ou le silicium.

2.- Catalyseur selon la revendication 1 tel que l'élément du groupe VIIB est le rhénium ou le manganèse.

15

3.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2 tel que l'élément du groupe VIIB est le rhénium.

4.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 tel que l'élément du groupe VIII est le cobalt ou le nickel.

20

5.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 tel que la matrice est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, l'argile, la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de bore, les aluminates.

25

6.- Catalyseur selon la revendication 5 tel que ladite matrice est l'alumine.

7.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 tel que ledit élément du groupe VIIA est le fluor.

30

8.- Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant, en % poids par rapport à la masse totale de catalyseur :

- 0,01 à 50 % d'au moins un élément du groupe VIIB,
- 0,01 à 99,7 % d'au moins une matrice,
- 35 • 0,01 à 50 % d'au moins un élément hydro-déshydrogénant,
- 0,01 à 20 % d'un élément choisi parmi P, B ou Si,
- 0 à 15 % d'au moins un élément du groupe VIIA.

9 - Procédé d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées en présence d'un catalyseur comprenant au moins une matrice, au moins un métal du groupe VIIB, et un élément choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore ou le silicium, et au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé les métaux non nobles du groupe VIII, le molybdène et le tungstène.

10.- Procédé selon la revendication 9 telle que la charge employée est choisie dans le groupe formé par les essences, les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus désasphaltés ou non, les huiles paraffiniques, les cires et paraffines contenant au moins un hétéroatome tel que soufre, oxygène ou azote et éventuellement au moins un métal.

11.- Procédé selon l'une des revendications 9 à 10 dans laquelle le catalyseur a été sulfuré.

12 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 dans lequel l'élément du groupe VII B et le rhénium ou le manganèse.

13 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 12 dans lequel la matrice est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, l'argile, la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de bore, les aluminates.

14 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 dans lequel le catalyseur contient également au moins un élément du groupe VII A.

15 - Procédé selon la revendication 14 dans lequel l'élément est le fluor.

16 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 15 dans lequel le catalyseur comprend par rapport à la masse totale de catalyseur :

- 0,01 à 50 % d'au moins un élément du groupe VIIB,
- 0,01 à 99,7 % d'au moins une matrice,
- 0,01 à 50 % d'au moins un élément hydro-déshydrogénant,
- 0,01 à 20 % d'un élément choisi parmi P, B ou Si,
- 0 à 15 % d'au moins un élément du groupe VIIA.

17 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 16 dans lequel le catalyseur est constitué par :

- au moins une matrice,
- au moins un métal du groupe VII B,
- au moins un métal non noble du groupe VIII,
- au moins un métal du groupe VIB choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène,

- éventuellement au moins un élément du groupe VII A,
- un élément additionnel améliorant l'activité du catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore ou le silicium.

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

| | | |
|---|---|--|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire 4035/MT | POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER | |
| Demande internationale n° PCT/FR 97/ 02005 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/11/1997 | (Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 07/11/1996 |
| Déposant INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE et al. | | |

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n° --- ☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J23/656

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | GB 2 066 690 A (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED) 15 juillet 1981 voir revendications 1,2 --- | 1-6, 9 |
| A | US 4 018 667 A (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 19 avril 1977 voir revendications 1-4 voir colonne 3, ligne 24 - ligne 51 voir colonne 4, ligne 56 - colonne 5, ligne 41 --- | 1, 5-10 |
| A | EP 0 036 703 A (MOBIL OIL CORP.) 30 septembre 1981 voir revendications 1, 2, 4, 18 voir page 1, ligne 27 - ligne 31 voir page 4, ligne 24 - page 5, ligne 1 voir page 6, ligne 1 - ligne 14 voir page 6, ligne 30 - ligne 32 --- -/-- | 1-3, 6, 7, 9, 10, 15 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 février 1998

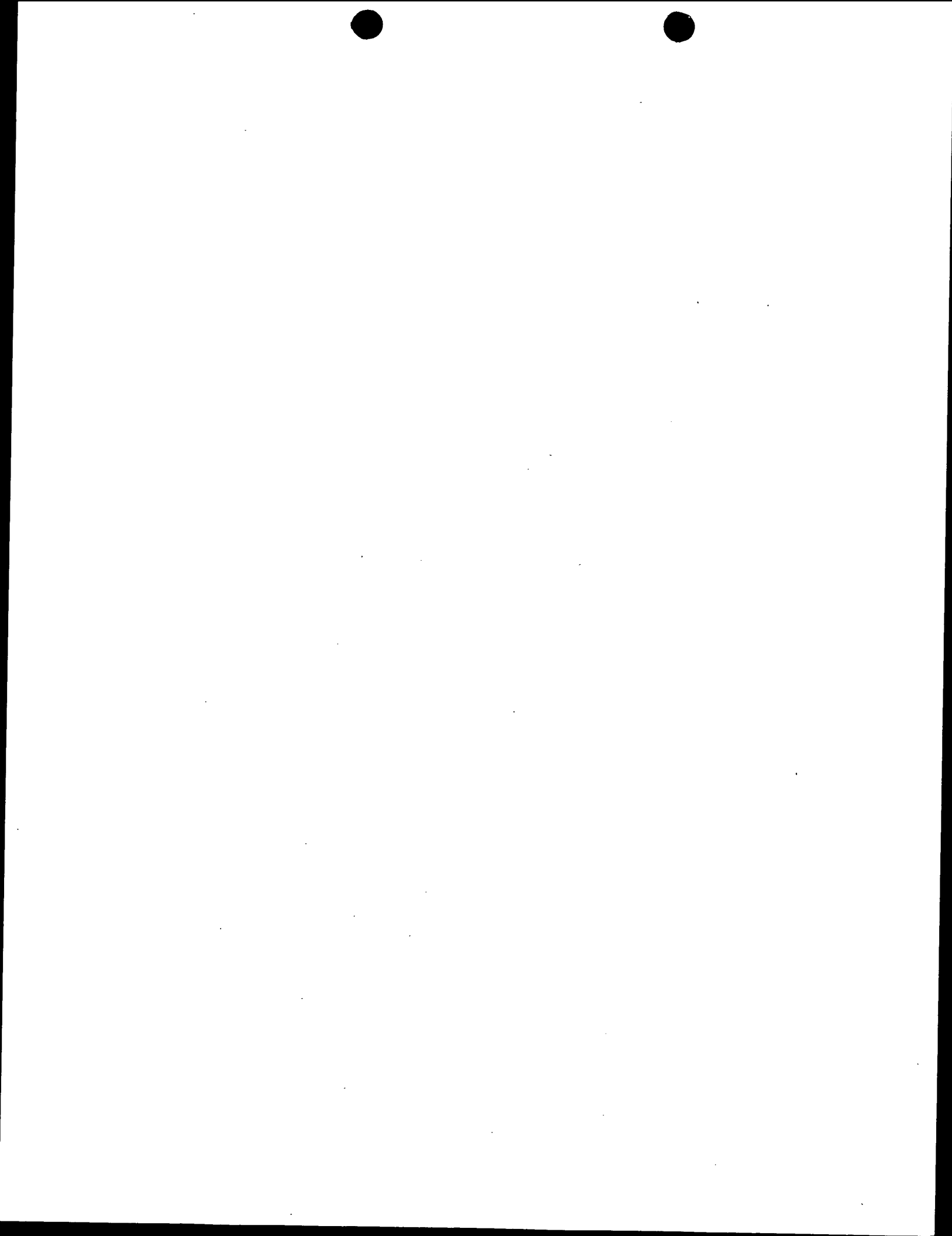
Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, O



| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | EP 0 573 973 A (SHOWA SHELL SEKIYU ;PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND (JP)) 15 décembre 1993 voir revendications 1-3,8-10 voir page 4, ligne 17 - ligne 18 voir page 4, ligne 25 - ligne 31 voir exemple 1 ----- | 1-6,9-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02005

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB 2066690 A | 15-07-81 | CS 211004 B | 29-01-82 |
| | | CS 215175 B | 30-07-82 |
| | | BG 37550 A | 16-07-85 |
| | | DD 157495 A | 17-11-82 |
| | | DE 3049414 A | 17-09-81 |
| | | FR 2472952 A | 10-07-81 |
| | | NL 8007105 A | 03-08-81 |
| | | SU 1142162 A | 28-02-85 |
| | | SU 1219640 A | 23-03-86 |
| ----- | | | |
| US 4018667 A | 19-04-77 | US 3968025 A | 06-07-76 |
| ----- | | | |
| EP 36703 A | 30-09-81 | AU 546291 B | 29-08-85 |
| | | AU 6679681 A | 20-08-81 |
| | | CA 1168215 A | 29-05-84 |
| | | EP 0118162 A | 12-09-84 |
| | | JP 56130235 A | 13-10-81 |
| ----- | | | |
| EP 0573973 A | 15-12-93 | DE 69302753 D | 27-06-96 |
| | | DE 69302753 T | 07-11-96 |
| | | JP 7136517 A | 30-05-95 |
| | | US 5677259 A | 14-10-97 |
| ----- | | | |

